FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

150. BAND
DRITTES HEFT
MIT 17 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1956

Z. anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Band 150 **Inhaltsverzeichnis** Heft 3

Originalabhandlungen

Seite

Pungor, E., und **E. Schulek,** Das p-Äthoxychrysoidin als Säure-Basen- und Redoxindicator. Mit 3 Textabbildungen 161

Pungor, E., und **E. Schulek,** Neue Theorie der Adsorptionsindicatoren. Das p-Äthoxychrysoidin als Adsorptionsindicator. Mit 1 Textabbildung. . . 166

Rao, G. Gopala, V. Panduranga Rao and **N. C. Venkatamma,** A new Volumetric Method for the Estimation of Uranium VI through Photochemical Reduction with Alkohol 178

Wehber, P., Chelatometrie. VIII. Das Zersetzungsprodukt von Bindschedlers Grün als Redoxindicator. 3. Komplexometrische Bestimmung von Chrom(III)-salz 186

Pietsch, R., Wismuttrennung mit Arsanilsäure 190

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Institut für anorganische und analytische Chemie
der L. Eötvös-Universität, Budapest

Das p-Äthoxychrysoidin als Säure-Basen- und Redoxindicator

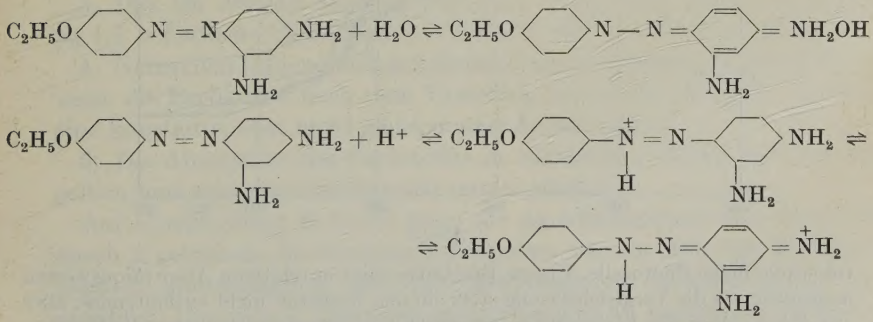
Von
E. Pungor und E. Schulek

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 5. Dezember 1955)

Schulek u. Rózsa[1] fanden in dem zu den Azofarbstoffen gehörenden p-Äthoxychrysoidin einen geeigneten bromatometrischen Indicator. Schulek u. Somogyi[2] unterwarfen die Chrysoidinderivate einer eingehenden Untersuchung und stellten fest, daß für die Ermittlung des bromato- und cerimetrischen Endpunktes nicht nur das p-Äthoxychrysoidin, sondern auch andere Chrysoidinderivate geeignet sind, und weiter, daß diese Farbstoffe nicht nur als Redoxindicatoren, sondern auch als Säure-Basen- und Fällungsindicatoren brauchbar sind. Verff. nannten daher das p-Äthoxychrysoidin einen Multiform-Indicator.

Das Farbumschlagsintervall des p-Äthoxychrysoidins als Säure-Basen-Indicator liegt bei p_H 3,5—5,5, seine Dissoziationskonstante beträgt daher annähernd $3 \cdot 10^{-5}$. Der Mechanismus der p_H-Indication kann durch die Hantzsch-Schäffersche chinoide Umgruppierung oder durch die modernere Resonanzformel beschrieben werden, woraus sich folgende 2 Reaktionsbilder ergeben:



Lichtabsorptionskurven des p-Äthoxychrysoidins bei verschiedenen p_H-Werten

Im Zusammenhang mit der Säure-Basen-Indication des p-Äthoxychrysoidins wurde es für erforderlich erachtet, die Extinktionskurven bei verschiedenen p_H-Werten zu ermitteln.

Die Untersuchungen wurden mit einem Beckman-DU-Spektrophotometer durchgeführt, wobei das Gitter des Elektrometerrohrs durch einen Widerstand von 2000 M Ω gesperrt wurde. Bei den Messungen diente eine Wolframlampe als Lichtquelle. Bis 600 mμ benutzten wir eine UV-Photozelle und oberhalb 600 mμ eine

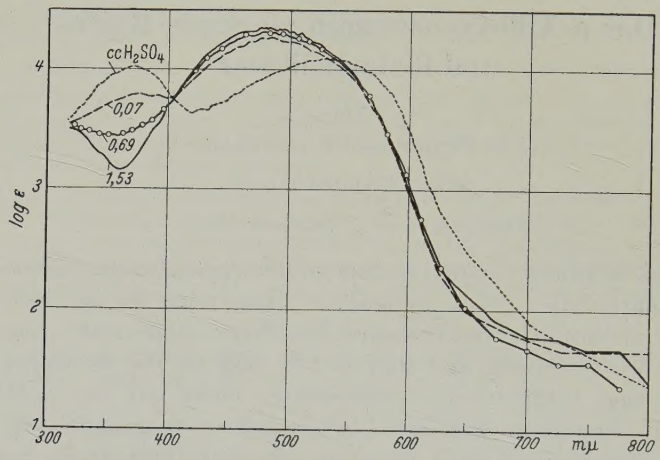


Abb. 1

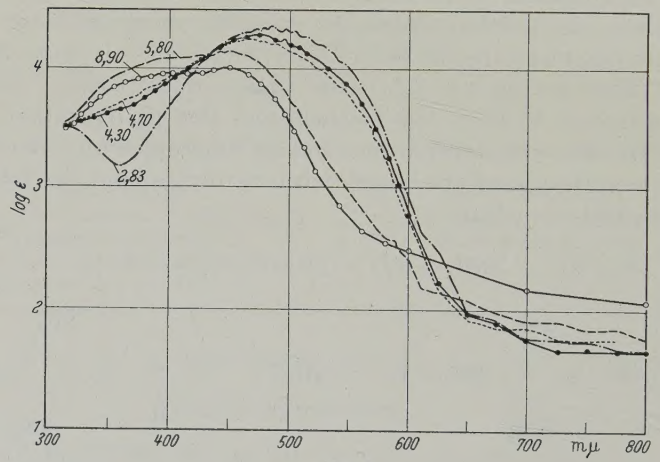


Abb. 2

rotempfindliche Photozelle. Unsere Ergebnisse sind in relativen Absorptionswerten angegeben, da die Vergleichslösung stets ein den Farbstoff nicht enthaltendes, aber auf den p_H-Wert der Farbstofflösung eingestelltes Lösungsmittel war; die Konzentration des Farbstoffes betrug $8{,}34 \cdot 10^{-5}$ m/l.

Bei unseren Untersuchungen benutzten wir keine Puffersysteme, um die Störwirkung der hierzu in großem Überschuß erforderlichen Ionen zu vermeiden. Der p_H-Wert der Lösung wurde mit Hilfe einer starken Säurelösung (H_2SO_4) und einer starken Lauge (NaOH) eingestellt, worauf wir die Bestimmung mit Hilfe einer Glaselektrode potentiometrisch durchführten.

Die Messungen wurden bei 14 verschiedenen p_H-Werten durchgeführt. Die Ergebnisse sind in 3 Abb. enthalten, deren jede mehrere, bei verschiedenen p_H-Werten gemessene Kurven darstellt.

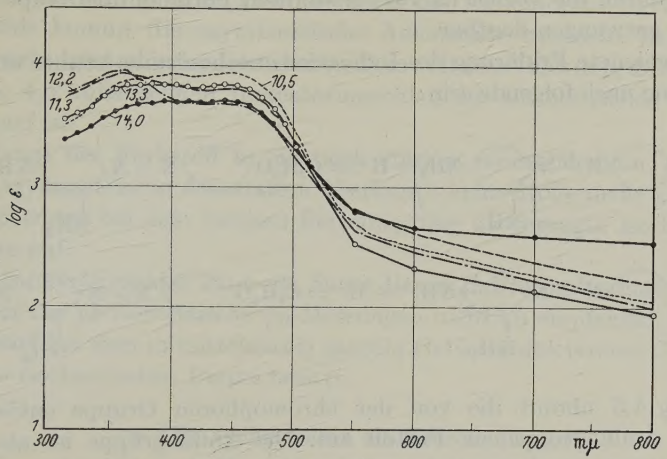


Abb. 3

Abb. 1—3. Absorptionskurven von Äthoxychrysoidinlösungen bei verschiedenen p_H-Werten. (Die Zahlen bei den Kurven bedeuten die p_H-Werte)

Den Kurven ist folgendes zu entnehmen:

1. Das p-Äthoxychrysoidin wirkt im stark sauren Gebiet auch als Säure-Basen-Indicator.

2. Bei der in dem stark schwefelsauren Gebiet liegenden Farbänderung treten bei den Wellenlängen von 310 und 420 mμ isosbestische Punkte auf.

3. Das bei 360 mμ liegende Minimum wird durch die bei ungefähr p_H 4,5 befindliche Säure-Basen-Indication des Farbstoffes unterdrückt.

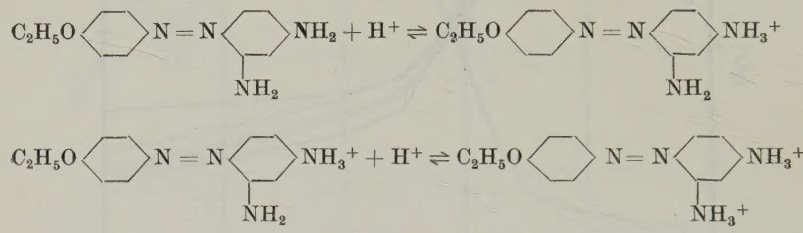
4. Neben den beiden, auch mit freiem Auge sichtbaren Farbumschlägen weist die Farbkurve nach dem Umschlag bei p_H 4,5 für jeden p_H-Wert eine konstante, aber nicht gleichsinnige Änderung auf.

5. Die Absorption des Farbstoffes im alkalischen Gebiet wird für den gelben und roten Spektralbereich immer stärker.

Auf Grund dieser Befunde kann die p_H-Abhängigkeit des Farbstoffs durch 2 getrennte Änderungen beschrieben werden. Die eine Änderung verläuft kontinuierlich und wird hauptsächlich oberhalb p_H 4,5 beobachtet. Die andere Änderung ist größer und an bestimmte p_H-Werte gebunden. Zuerst soll die letztere Form der Farbkurvenänderung behandelt werden, die in 2 p_H-Bereichen zu beobachten ist. Wie aus den Farbkurven festzustellen ist, erfolgt im stark sauren Medium eine bis zu 50% gehende Farbstoffumwandlung bei ungefähr p_H 0. Demzufolge ist hier die Dissoziationskonstante des Farbstoffs = 1. Die andere starke

Änderung der Absorptionskurven vollzieht sich bei p_H 4,5; die angegebenen Strukturänderungen des Farbstoffs beziehen sich auf diese Farbänderung. Die zum ersten Farbumschlag gehörende Strukturänderung ist durch die vorher (S. 161) erwähnten Formeln überhaupt nicht oder nur gezwungen deutbar.

Eine geeignete Erklärung des Indicationsmechanismus könnte unserer Auffassung nach folgende sein:



Bei p_H 4,5 nimmt die von der chromophoren Gruppe entfernter liegende Aminogruppe ein Proton auf. Die Aminogruppe ist also als monosubstituiertes Ammoniak zu betrachten. Während das Ammoniakmolekül nur in schwach alkalischem Gebiet ein Ammonium-Ion bilden kann, vermag dieses monosubstituierte Produkt Protonen schon in einer schwach sauren Lösung aufzunehmen.

Bei hoher Wasserstoff-Ionenkonzentration nimmt auch die in Metastellung befindliche Aminogruppe des Chrysoidinfarbstoffes ein Proton auf. Hierbei bildet sich das RNH_3^+-Ion.

Die beiden Seiten der -N = N-Gruppe des Farbstoffs werden durch substituierte Benzolringe besetzt, die auf die Molekülbahnen der -N = N-Gruppe einwirken. Wird an der einen Aminogruppe der Diaminophenylgruppe ein Proton gebunden, so werden die Molekülbahnen der chromophoren Gruppe stark deformiert. Die Anregbarkeit der molekularen Bindung verschiebt sich hierbei in Richtung niedrigerer Energien. Wird auch an der anderen Aminogruppe desselben Molekülteils ein Proton gebunden, so ändert sich die Deformation und hiermit auch die Anregbarkeit des Moleküls. Die Anregbarkeit verschiebt sich in Richtung noch höherer Wellenlängen.

Beim Auflösen des Farbstoffs im wäßrigen Lösungsmittel assoziieren die Moleküle mit dem im Lösungsmittel befindlichen Wasser ferner in Abhängigkeit vom p_H-Wert der Lösung mit Wasserstoff- oder einem Hydroxyl-Ion. Der auf beiden Seiten der Azogruppe befindliche Substituent nimmt an dieser Assoziation in verschiedenem Maße teil. Solange also die Diaminophenylgruppe des Moleküls noch kein Proton aufgenommen hat, d. h. das Molekül sich noch in alkalischem Medium befindet, übt diese asymmetrische Assoziation auf die Lichtabsorption des Farb-

stoffs einen Einfluß aus. Wir sind der Meinung, daß im gegebenen Falle dies der Grund für die kontinuierliche Änderung der Farbstoffkurve im alkalischen Medium ist.

Nach Aufnahme eines Protons durch die Diaminophenylgruppe des Moleküls kommt die asymmetrische Assoziation nunmehr kaum zum Ausdruck. Immerhin besteht aber noch soweit eine Wirkung, daß bei dem bei p_H 4,5 auftretenden Indicatorumschlag des isosbestischen Punktes unscharf ist.

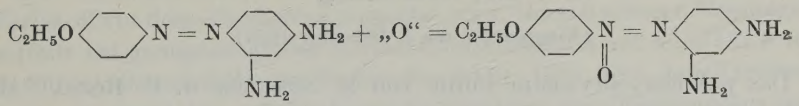
Gelangt der Farbstoff in ein noch stärker saures Medium, so spielt diese asymmetrische Assoziation überhaupt keine Rolle mehr und demgemäß treten bei dem zweiten Farbumschlag ausgeprägte isosbestische Punkte auf.

p-Äthoxychrysoidin kann als Säure-Basen-Indicator benutzt werden, ist aber für photometrische p_H-Messungen nicht zu empfehlen, weil der Farbstoff bei dem in mittelmäßig saurem Gebiet auftretenden Umschlag keinen isosbestischen Punkt besitzt.

p-Äthoxychrysoidin als Redoxindicator

Schulek u. Rózsa stellten fest, daß p-Äthoxychrysoidin als Indicator bei der bromatometrischen Arsenbestimmung geeignet ist. Die Indication ist reversibel. Schulek u. Somogyi untersuchten den Mechanismus der Indication und stellten fest, daß der Farbstoff im Laufe der Indication erst bromiert und nach Aufnahme zweier Bromatome oxydiert wird. Der Mechanismus wurde durch einen geistreichen Versuch bewiesen.

p-Äthoxychrysoidin ist außer zur bromatometrischen Indication auch für cerimetrische Titrierungen brauchbar. Hierbei liefert die Indicationsreaktion im Endpunkt ein Azoxy-Produkt. Der Mechanismus der bromatometrischen und der Redoxindication kann wie folgt dargestellt werden:



Für das Redoxpotential des p-Äthoxychrysoidins findet man in der Literatur voneinander abweichende Angaben, die zwischen + 1 Volt und + 0,76 Volt schwanken. Zwecks Entscheidung, welches Potential richtig ist, führten wir Versuche durch. Hierzu teilten wir die Farbstofflösung von gegebener Konzentration in 2 Teile und oxydierten den einen Teil entweder mit Bromat, oder mit einer Cer(IV)-lösung. Hierauf wurden die 2 Indicatorlösungen vereinigt und das an einer Platinelektrode auftretende Potential wurde gemessen. Auf die normale Wasserstoffelektrode bezogen ergab sich das Potential zu 0,76 Volt.

Im Verlauf unserer Versuche, bei welchen der Farbstoff mittels Bromat oxydiert wurde, beobachteten wir, daß das Potential des Redoxsystems beim Vereinigen beider Teile der Farbstofflösung mit der Zeit abnimmt. Das hat seine Ursache darin, daß das Brom des Dibromderivats den reduzierten und nichtbromierten Farbstoff bromiert und sich also — falls wir genügend lange warten — ein Potential ergibt, das zwischen dem des Monobrom- und des Monobromazoxy-p-äthoxychrysoidin-Farbstoffes liegt.

Zusammenfassung

Der Indicationsmechanismus des von Schulek u. Rózsa in Vorschlag gebrachten p-Äthoxychrysoidins als Säure-Basen-Indicator wurde näher untersucht und theoretisch behandelt. Es wird angenommen, daß der Farbwechsel mit der Bildung von quaternären Ammoniumbasen verbunden ist.

Literatur

[1] Schulek, E., u. P. Rózsa: diese Z. **115**, 185 (1938). — [2] Schulek, E., u. Z. Somogyi: diese Z. **128**, 398 (1948).

Prof. Dr. E. Schulek, Budapest VIII., Múzeum-körút 4/b. (Ungarn)

Institut für anorganische und analytische Chemie
der L. Eötvös-Universität, Budapest

Neue Theorie der Adsorptionsindicatoren. Das p-Äthoxychrysoidin als Adsorptionsindicator

Von
E. Pungor und **E. Schulek**

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 5. Dezember 1955)

Das p-Äthoxychrysoidin wurde von E. Schulek u. P. Rózsa[15] als Adsorptionsindicator vorgeschlagen. Es erwies sich bei der Bestimmung von Jodid mit Silbernitrat zur Beobachtung des Endpunktes geeignet. Das anomal scheinende Verhalten des p-Äthoxychrysoidins wurde im Sinne der damals vorherrschenden allgemeinen Auffassung als Desorption gedeutet. In bezug auf den Mechanismus der Indication wurde angenommen, daß der basische Farbstoff durch Einwirkung des Silber-Ionenüberschusses von der Oberfläche des Silberjodids infolge der positiven Ladung der Wand desorbiert wird. Diese Erklärung steht in Einklang mit der Fajansschen Theorie[16], die besagt[6], daß die Indication durch Adsorption entsteht, bei der die Elektronenhülle der an der Ober-

fläche befindlichen Farbstoffmoleküle von den Oberflächenkräften deformiert wird. Die Deformation ruft eine Farbänderung hervor. Die Adsorption der von FAJANS untersuchten Indicatoren zeigt im Äquivalenzpunkt bei Silber- und Haloidtitrierungen tatsächlich einen starken Sprung. Es sind aber auch Adsorptionsindicatoren bekannt, deren Adsorption sich im Äquivalenzpunkt der Titrierung nicht sprunghaft ändert. Ein solcher Indicator ist z. B. auch das p-Äthoxychrysoidin.

In den vergangenen Jahren haben wir eine Reihe von Untersuchungen über die Adsorptionsindicatoren und die mit ihnen zusammenhängenden Oberflächenerscheinungen durchgeführt[9–14]. Auf Grund dieser Untersuchungen lehnen wir die FAJANSsche Theorie der Adsorptionsindicatoren ab und geben eine neue Erklärung dieser Erscheinungen.

Nach Veröffentlichung unserer Mitteilungen über die Adsorptionsindicatoren befaßten sich auch J. BOGNÁR und seine Mitarbeiter mit der Auffindung von Adsorptionsindicatoren und ihrer Verwendung[2, 4, 5]. Die Erklärung der von ihnen erzielten Ergebnisse ist nicht immer befriedigend, so daß wir auf diese Frage später noch zurückkommen.

Die Rolle der Adsorption bei der Indication

Im Rahmen unserer Versuche untersuchten wir die Adsorptionsfähigkeit des Silberjodidniederschlags in Gegenwart von Silber-Ionen- und Jodid-Ionen-Überschuß. Als Adsorptivum diente p-Äthoxychrysoidin. Unsere Messungen ergaben, daß der Farbstoff in Gegenwart eines Überschusses von sowohl Silber- als auch Jodid-Ionen adsorbiert wird. Bezüglich der Größe der Adsorption bestehen aber Unterschiede. Bei einem Überschuß an Jodid-Ionen ist die Farbstoffadsorption größer als bei einem Überschuß an Silber-Ionen, aber die Adsorption zeigt unter Einwirkung des Überschusses an Silber-Ionen und Jodid-Ionen keine sprungartige Änderung[11].

Die Farbstoffadsorption ist besonders dann sehr groß, wenn der Farbstoff vor dem Abscheiden zugesetzt wird. Gemäß unseren Messungen entfällt bei genügend großer Farbstoffkonzentration auf ungefähr 8 bis 10 Silberjodidmoleküle ein Farbstoffmolekül. Gibt man den Farbstoff 1—2 min nach der vollständigen Abscheidung des Niederschlags zur Lösung, so tritt nur geringe Farbstoffadsorption auf, und zwar ungefähr ein Zehntel des bei vorhergehendem Zusatz des Farbstoffs erhaltenen Werts. I. M. KOLTHOFF[7], der nach dem Erscheinen unserer Mitteilungen über Silberjodid Messungen mit Silberbromid und mit „wool violet" durchführte, erhielt genau dieselben Ergebnisse.

Beim Abscheiden in Gegenwart von Farbstoff kann die Teilchengröße des Silberjodidniederschlags berechnet werden. Wenn wir nur die Adsorption des Farbstoffs berücksichtigen und die Teilchen des Silberjodidniederschlags als Würfel betrachten, ergibt sich die Kantenlänge des

Würfels zu 15—20 mμ. Dieselbe Größenordnung ergaben auch unsere elektronenmikroskopischen Aufnahmen[13]. Letztere erlauben auch den Grund der Verringerung der Farbstoffadsorption zu beurteilen, wenn der Niederschlag noch vor der Zugabe des Farbstoffs abgeschieden wird. In diesem Falle besteht der erhaltene Niederschlag aus groben Körnern. Bei Abscheidung in Gegenwart von p-Äthoxychrysoidin mit nachfolgender Elektrolytkoagulation, zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme, daß die kleinen Teilchen (etwa 20 mμ) miteinander locker zusammenhängen, aber keine kompakten Haufen bilden. Unsere Ergebnisse wurden durch Kolthoffs Versuche an Silberbromid bekräftigt und mutmaßlich spielen unsere Feststellungen auch bei der Bildung anderer Niederschläge eine wichtige Rolle.

Aus der bisher mitgeteilten Darstellung ist zu ersehen, daß die Adsorption des Farbstoffs ein primärer Vorgang ist. Aus dem Verhalten des Chrysoidinfarbstoffs kann geschlossen werden, daß *die Adsorption eine notwendige, aber keine ausreichende Bedingung der Adsorptionsindication ist.* Da die Adsorption des p-Äthoxychrysoidins im Äquivalenzpunkt des Silbers und des Jodids keine sprungartige Änderung aufweist, kann die Fajanssche Theorie der Adsorptionsindicatoren für diesen Farbstoff nicht angewendet werden.

p_H-Änderung bei der Adsorptionsindication des p-Äthoxychrysoidins

Bei Bestimmung von Silber-Ionen in Gegenwart des p-Äthoxychrysoidinfarbstoffs mittels Jodid-Ionen nimmt die bei Beginn des Titrierens auf die übliche Übergangsfarbe der Säure-Basen-Titration eingestellte Lösung nach Zusatz von 10 bis 20% der erforderlichen Maßflüssigkeit eine lebhaft gelbe Farbe an, die im Endpunkt plötzlich in himbeerrot umschlägt. Während des Titrierens treten also 2 Farbänderungen auf, deren Grund wir in der Säure-Basen-Indication des Farbstoffs an der Oberfläche des Silberjodids suchten. Zum Beweis der Richtigkeit unserer Annahme führten wir in Gegenwart einer entsprechenden Farbstoffmenge (bei p_H 5 ungefähr 10^{-5} Mol/l p-Äthoxychrysoidin) im Verlaufe des Titrierens p_H-Messungen durch. Eine p_H-Änderung während des Titrierens wurde unabhängig davon gefunden, ob wir von Silber-Ionen oder von Jodid-Ionen ausgingen. In Abb. 1 sind 2 charakteristische Kurven dargestellt.

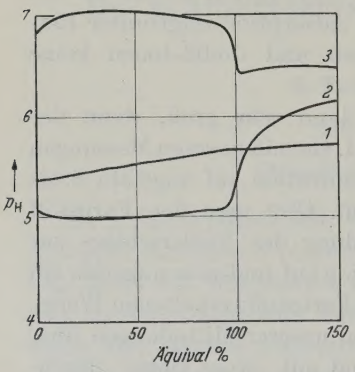


Abb. 1. 1. Titrieren von 0,001 m $AgNO_3$-Lösung mittels 0,01 m KJ-Lösung ohne Indicator. 2. Titrieren von 0,001 m $AgNO_3$-Lösung mittels 0,01 m KJ-Lösung in Anwesenheit von p-Äthoxychrysoidin. 3. Titrieren von 0,001 m KJ-Lösung mittels 0,01 m $AgNO_3$-Lösung in Gegenwart von p-Äthoxychrysoidin

Die Kurve 2 stellt die p_H-Änderung in Gegenwart des p-Äthoxychrysoidinfarbstoffs während des Titrierens von Silber mit Jodid — und die Kurve 3 von Jodid mit Silber dar. Beide Kurven zeigen im Äquivalenzpunkt eine plötzliche Richtungsänderung.

Es ist interessant zu beobachten, daß in Gegenwart von Jodidüberschuß bei Verschiebung des p_H-Wertes der Lösung in alkalischer Richtung der adsorbierte Indicator die für das stark saure Medium charakteristische himbeerrote Farbe annimmt. Dieselbe Wirkung kann beobachtet werden, wenn die einen Silberüberschuß enthaltende Lösung saurer wird und der Indicator doch die für das alkalische Gebiet charakterische gelbe Farbe aufweist. Es muß auf den Umstand besonders hingewiesen werden, daß die in Abwesenheit von Farbstoff während des Titrierens auftretende p_H-Änderung sehr gering ist und auch in der Umgebung des Endpunkts keine sprungartige Änderung eintritt (Kurve 1). Die auf Grund der p_H-Änderung und des p_H-Wertes der Lösung anomal scheinende Farbänderung weist darauf hin, daß der an der Oberfläche adsorbierte Farbstoff durch Einwirkung des Silber- bzw. Jodid-Ions eine Säure-Basen-Indication zeigt.

Die untersuchte Erscheinung kann sowohl anschaulich als auch thermodynamisch gedeutet werden. Gemäß der anschaulichen Behandlung der Erscheinung nimmt der an der Oberfläche des Silberjodids adsorbierte Farbstoff bei einem Jodid-Ionenüberschuß infolge der negativen Ladung der Oberfläche ein Proton auf. Infolge des aus der Lösung auf die Oberfläche übergegangenen Protons wird die Lösung alkalisch und der an der Oberfläche gebundene Farbstoff zeigt die saure Färbung. Bei Überschuß von Silber-Ionen in der Lösung adsorbiert die Oberfläche Silber-Ionen und erhält positive Ladung. Hierdurch wird das vom Indicator gebundene Proton abgestoßen und verursacht in der Lösung eine saure Reaktion, während es dem adsorbierten Indicator eine für das alkalische Gebiet charakteristische gelbe Farbtönung verleiht.

Nach der primär verlaufenden Adsorption entsteht also die Indication durch Änderung der Oberflächenladung infolge der Adsorption des im Überschuß vorhandenen Ions, wobei die positiv geladene Wand (bei Silber-Ionenüberschuß) das im Farbstoff befindliche Proton abstößt, wogegen die negative Wand (bei Jodid-Ionenüberschuß) den Farbstoff zur Aufnahme von Protonen aus der Lösung zwingt. Da der Proton enthaltende Farbstoff rot und das neutrale Farbstoffmolekül dagegen gelb ist, ergibt die im Endpunkt des Titrierens erfolgende Oberflächenumladung als natürliche Folge eine lebhafte Farbänderung.

Thermodynamisch kann die Erscheinung folgendermaßen erfaßt werden. Bei Herstellung des Silberjodidniederschlags ist in der Lösung während des Abscheidens p-Äthoxychrysoidin vorhanden. In der über dem Niederschlag befindlichen Lösung wird der Überschuß an Silber-

und Jodid-Ionen auf einem bestimmten Wert gehalten. Die so erhaltene kolloidale bzw. grob disperse Lösung benutzten wir als Säure-Basen-Indicator. Durch Verfolgen des Farbumschlags mit einem p_H-Meter kann das Umschlagsintervall und mit beiläufiger Genauigkeit die Dissoziationskonstante des mit verschiedenem Silber- und Jodid-Ionenüberschuß hergestellten p-Äthoxychrysoidin-Farbstoffadsorbats ermittelt werden. Tab. 1 enthält unsere Meßwerte. Die Angaben zeigen, daß die Dissoziationskonstante des in der Mizelle vorhandenen Farbstoffs sich mit den Silber- und Jodidkonzentrationen ändert. Für p-Äthoxychrysoidin kann also die Fällungsindication dadurch erklärt werden, daß sich die Dissoziationskonstante des Farbstoffs durch Einwirkung des nach der Adsorption an der Oberfläche gebundenen Silber- und Jodid-Ions ändert. Die Dissoziationskonstante ändert sich im Äquivalenzpunkt der Silber- und Jodidtitration sprungartig. Aus den Angaben der Tabelle geht hervor, daß bei größeren Silber- und Jodidkonzentrationen das Umschlagsintervall des Farbstoffs ungefähr 1 p_H-Einheit beträgt. Auf die Erklärung dieses Befundes kommen wir später zurück.

Tabelle 1. *Adsorptivum: p-Äthoxychrysoidin*

Adsorbens	Überschuß an Eigen-Ionen Äquivalent %	Umschlagsintervall des Adsorbatindicators p_H	Dissoziationskonstante K
AgJ	50% Ag	3,30—4,50	$1{,}25 \cdot 10^{-4}$
	10% Ag	3,90—5,20	$2{,}09 \cdot 10^{-5}$
	Äquiv. Punkt	5,50—8,50	$1{,}00 \cdot 10^{-7}$
	10% J	7,40—8,70	$7{,}08 \cdot 10^{-9}$
	50% J	7,70—8,90	$5{,}11 \cdot 10^{-9}$

Molekülkinetische Deutung der Adsorptions-Indication

Bei einem Überschuß an Jodid-Ionen tritt, wie bereits erwähnt wurde, die im stark sauren Medium sichtbare Farbe des p-Äthoxychrysoidins auf. Wir untersuchten nunmehr, wodurch diese starke Farbvertiefung hervorgerufen wird. Nimmt nämlich der Farbstoff aus der Lösung im Sinne des Mechanismus der gewöhnlichen Säure-Basen-Indication ein Proton auf, so muß in der mittelmäßig sauren Lösung eine rote Farbe und nicht die Farbe der stark angesäuerten Lösung auftreten. Zwecks Klärung dieser Frage führten wir Messungen durch, um festzustellen, wieviel Wasserstoff-Ionen der an der Adsorptions-Indication teilnehmende Farbstoff aufnimmt.

Bei festgelegter Farbstoffkonzentration wurde die im Verlaufe der Fällungstitration vor sich gehende p_H-Änderung gemessen. Unseren Zwecken entspricht von den zweierlei Titrationen, und zwar — Messung von Silber durch Jodid und Messung von Jodid durch Silber — die erste Art. Die umgekehrte Messung muß nämlich bei p_H 6—6.5 begonnen

werden. In diesem Gebiet übt aber die Kohlensäure eine „Pufferwirkung" aus und daher kann aus der im Verlaufe der Messung auftretenden p_H-Änderung die Menge der durch den Farbstoff gebundenen Wasserstoff-Ionen nicht unmittelbar berechnet werden. Beim Titrieren von Silber- mit Jodid-Ionen befinden wir uns dagegen während der ganzen Messung in einem außerhalb der Pufferwirkung der Kohlensäure liegenden Gebiet; so kann die Menge der durch den Farbstoff gebundenen Wasserstoff-Ionen aus der p_H-Änderung unmittelbar berechnet werden. Bei unseren Messungen enthielten 100 ml Lösung 4,2—4,5 · 10^{-7} Mole Farbstoff. Die p_H-Änderung betrug in einem Fall 4,92—5,62 und im anderen Fall 4,98 bis 5,81. Die Änderung der aus diesen Werten berechneten Wasserstoff-Ionenkonzentration beträgt 9,6 · 10^{-6} Mole/l bzw. 9,0 · 10^{-6} Mole/l. Die Menge der aufgenommenen Wasserstoff-Ionen beträgt also 9,6 · 10^{-7} bzw. 9,0 · 10^{-7} Mole/l. Diese Zahlen zeigen, daß die Indication des Farbstoffs, sobald ein Überschuß an Jodid-Ionen auftritt, durch Aufnahme von 2 Protonen vor sich geht. Dieser Umstand unterstützt noch mehr den in unserer vorherigen Mitteilung[8] beschriebenen Mechanismus, nach welchem sich die Aminogruppen bei der Säure-Basen-Indication in quaternäre Ammoniumsalze verwandeln. Der im oben erwähnten Versuch vorhandene Farbstoff wurde praktisch vollständig adsorbiert, wie dies sowohl unsere Farbstoffadsorptions-Isothermen beweisen als auch der Umstand, daß die nach dem Filtrieren der Niederschläge erhalten Lösung praktisch farbstofffrei ist. Demzufolge haben wir bei der Adsorptions-Indication mit der gesamten Farbstoffmenge gerechnet.

Die Berechnung der in Tab. 1 enthaltenen Dissoziationskonstanten wurde in Unkenntnis letzterer Erscheinung unter Annahme des einbasischen Verhaltens des Farbstoffs durchgeführt. Auf Grund obigen Gedankengangs und in der Annahme, daß die Aufnahme von 2 Protonen in einem Schritt erfolgt, beträgt der p_K-Wert des für den ganzen Vorgang festlegbaren Dissoziationsgleichgewichts das zweifache der in Tab. 1 befindlichen Werte. Die Gleichgewichtskonstante kann folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$K = K_1 \cdot K_2 = \frac{C_X \cdot C_{H^+}{}^2}{C_{XH_2{}^{2+}}}$$

(C_X = Konzentration des neutralen Farbstoffmoleküls; C_{H^+} = Wasserstoff-Ionenkonzentration, $C_{XH_2{}^{2+}}$ = Konzentration des Farbstoffmoleküls, das ein Proton aufgenommen hat). Setzen wir in diese Formel die zum Erreichen der Umschlagsfarbe des Indicatoren angenommenen Grenzen ein (Vorhandensein von 10% der einen Komponente), so erhalten wir folgendes Ergebnis:

$$\Delta\, p_H = {}^1/_2\,(\log 0{,}1 - \log 9),$$

d. h. $\Delta\, p_H \cong 1$.

Wie aus den Tabellen hervorgeht, beträgt die Breite der Umschlagsintervalle bei größerem Silber- bzw. Jodidüberschuß tatsächlich gegen 1. Wird der Adsorbatindicator beim Äquivalenzpunkt hergestellt, so wird das Umschlagsintervall sehr breit, da die Oberflächenladung undefiniert ist.

Tabelle 2. *Adsorptivum: p-Äthoxychrysoidin*

Adsorbens	Überschuß an Eigen-Ionen Äquivalent %	Umschlagsintervall des Adsorbatindicators p_H	Dissoziationskonstante K
AgJ	50% Ag	3,30—4,50	$1{,}26 \cdot 10^{-4}$
	50% J	7,70—8,90	$5{,}01 \cdot 10^{-9}$
AgBr	50% Ag	4,20—5,30	$1{,}78 \cdot 10^{-5}$
	50% Br	5,20—6,30	$1{,}78 \cdot 10^{-6}$
AgCl	50% Ag	4,50—5,50	$1{,}00 \cdot 10^{-5}$
	50% Cl	4,60—5,90	$2{,}24 \cdot 10^{-6}$

Den Ausgangspunkt interessanter Erwägungen können diejenigen Untersuchungen bilden, die an Stelle von Silberjodid- mit Silberbromid- und mit Silberchloridniederschlag in Gegenwart von p-Äthoxychrysoidin durchgeführt wurden. Unsere Ergebnisse zeigten, daß die Messung von Chlorid und Bromid mit diesem Indicator nicht zu verwirklichen ist. Die erhaltenen Titrierkurven geben nur einen kleinen Sprung in der Gegend des Endpunktes, ferner zeigt der p_K-Wert der im Niederschlag gebildeten Adsorbatindicatoren bei negativem und positivem Ionenüberschuß keine große Abweichung. Die in Tab. 2 enthaltenen Werte zeigen, daß die bei demselben Atomprozentsatz des Ionenüberschusses erhaltenen p_K-Werte vom Jodid zum Chlorid gleichsinnig sinken. Die Gründe dieser Erscheinung wurden eingehend noch nicht untersucht, die erhaltenen Werte scheinen aber mit der Polarisierbarkeit des die Silberhaloidwand aufbauenden Anions in Zusammenhang zu stehen. Übrigens muß auch die Polarisierbarkeit des an der Oberfläche adsorptiv gebundenen Anions eine Rolle spielen. Dies ist aus den Untersuchungen ersichtlich, bei denen wir das Titrieren von Silber mit einem anderen Haloid begonnen als beendet haben. Diese Untersuchungen ergaben übereinstimmend, daß sowohl die Wand als auch das adsorbierte Anion auf die Protonbindung des an der Oberfläche befindlichen Farbstoffs wirken.

Aus unseren elektronenmikroskopischen Untersuchungen[13] konnte der Schluß gezogen werden, daß sich der Benzolring des p-Äthoxychrysoidinmoleküls an der Wandoberfläche lagert. Chemische Reaktionen bewiesen, daß die Gruppe-OC_2H_5 nahe zur Oberfläche liegt[9]. Den Elektronenmangel des auf der Oberfläche liegenden Benzolrings können die an der Wand und um das Farbstoffmolekül angeordneten Jodid-Ionen dadurch befriedigen, daß beide Aminogruppen des Farbstoffs Protonen aufnehmen. Bestehen die adsorbierten Ionen und auch die Wand an Stelle von Jodid- aus Bromid-Ionen, so kann der Benzolring des Farbstoffs

infolge der geringeren Polarisierbarkeit seinen Elektronenmangel nicht entsprechend befriedigen und es ist daher nur ungefähr eine Aminogruppe zur Protonaufnahme fähig. Da Chlorid noch weniger polarisierbar ist, wird die Protonaufnahme des Farbstoffs noch schwieriger.

Redoxeigenschaften des adsorbierten p-Äthoxychrysoidin-Farbstoffs

Das p-Äthoxychrysoidin indiziert außer in Säure-Basen- auch in Redoxreaktionen. Die Indication in homogenen Lösungen bildet den Inhalt unserer vorherigen Mitteilung[8].

Wie wir bereits sahen, können sich die physikalisch-chemischen Konstanten des Farbstoffs infolge der Adsorption ändern. Es schien uns interessant, von diesem Standpunkt aus zu untersuchen, ob sich das Redoxpotential des Farbstoffs infolge der Adsorption ändert. Wir führten Messungen an mit Silber- bzw. Jodidüberschuß hergestelltem Farbstoffadsorbat durch, wobei die Redoxpotentiale, bei denen die Farbänderung des adsorbierten Farbstoffs auftritt, ermittelt wurden. Das mit Silber-Ionenüberschuß hergestellte und durch Dekantieren gewaschene Farbstoffadsorbat zeigte im Verlauf der cerimetrischen Titration der Eisen(II)-Ionen eine bei 0,85 + 0,02 V liegende Farbänderung. Wurde das Farbstoffadsorbat mit einem Jodidüberschuß hergestellt, so erfolgte die Farbänderung der gleichen Titration bei 0,98 + 0,02 V. (Die Streuung der erhaltenen Werte ist eine Folge davon, daß die Indication des an der Oberfläche gebundenen Farbstoffs schwerer zu beobachten ist als die des in homogener Phase befindlichen Farbstoffs.)

Die Meßergebnisse stimmen mit der Theorie überein, die wir im Zusammenhang mit der Säure-Basen-Indication erörtert haben. Das an den Gitterpunkten des Jodids gebundene Farbstoffmolekül wird — wie bereits erwähnt — infolge der leichten Polarisierbarkeit der Jodid-Ionen der Wand reicher an Elektronen. Seine Oxydierbarkeit wird hierdurch schwieriger und die Oxydation kann nur bei einem Potential erfolgen, welches größer als das in der homogenen Phase gemessene Redoxpotential ist. Wird der Elektronenbedarf der Benzolringe noch weitergehend durch Adsorbierung von Jodid-Ionen an der Silberjodidwand befriedigt, so kann die Oxydation erst bei einem noch höheren Potential vor sich gehen.

J. Bognár u. Mitarb.[1] versuchten, die Redoxeigenschaften des an der Oberfläche gebundenen Farbstoffs für Xylenblau VS als Indicator anzuwenden.

Der Mechanismus der Indication der Fajansschen Indicatoren

Die Wirkungsweise der Fajansschen Adsorptionsindicatoren suchten Fajans und Kolthoff zu erklären[16]. Fajans gibt in seiner Arbeit „Adsorptionsindicatoren für Fällungstitrationen“[6] eine ausführliche und

tiefgehende Analyse der Wirkungsweise dieser Indicatoren und beschreibt die Gesetzmäßigkeiten der Adsorption. Die Adsorptionsindication soll danach durch eine Deformation der Elektronenhülle entstehen, die nach der Adsorption des Farbstoffmoleküls auf einer entsprechend geladenen Oberfläche erfolgt. Fajans bringt auch ein Rechenbeispiel für Eosin; als Beweis dafür, daß sich an der Oberfläche des Niederschlages nicht das Silbersalz des Eosins bildet, führt er an, daß das von ihm erhaltene Ionenprodukt nicht mit dem theoretischen Wert übereinstimmt, sondern 5mal kleiner ist.

Nach unseren Untersuchungen mit dem p-Äthoxychrysoidin-Indicator prüften wir den Mechanismus der Indication des Eosins und des Fluoresceins. Für beide Farbstoffe wurde festgestellt, daß beim Zusammengießen der stark konzentrierten Farbstofflösung und der Silbersalzlösung das Silbersalz des Farbstoffs entsteht. Auf Grund der Erfahrungen mit p-Äthoxychrysoidin war es offensichtlich, daß auch in vorliegendem Falle statt mit einer undefinierbaren Deformation mit der Änderung gut definierter physikalisch-chemischer Konstanten gerechnet werden kann. Fajans stellte in seiner oben erwähnten Mitteilung fest, daß die Farbstoffadsorption im Endpunkt der Titration einen plötzlichen Sprung zeigt; bei Anionenfarbstoffen tritt aber auch Adsorption auf, wenn die negative Komponente im Überschuß vorhanden ist. Dieser adsorbierte Farbstoff zeigt jedoch im Vergleich zu seiner homogenen Lösung keine tiefgehende Farbänderung. Fluorescein verliert aber einen großen Teil seiner Fluorescenzfähigkeit in der Lösung, die noch Halogen-Ion im Überschuß enthält.

Die Farbe des aus Silbersalz einerseits, Eosin oder Fluorescein anderseits hergestellten Niederschlags ist genau dieselbe wie sie im Endpunkt der Adsorptions-Indication bei Silberüberschuß an der Oberfläche auftritt. Erhöhen wir die Temperatur der gerade bis zum Endpunkt titrierten Lösung, so wird gegen 70—80° C die Farbe des in der Lösung befindlichen Niederschlags blasser oder verschwindet vollständig.

Aus Messungen, über die an anderer Stelle berichtet wird, geht hervor, daß Silberchlorid an der Oberfläche von Silberjodid eine geringere Löslichkeit besitzt als in einer Lösung, die nur Silber- und Chlorid-Ionen enthält.

Vergleichen wir diese Darlegungen mit den von Fajans durchgeführten Messungen des Löslichkeitsprodukts, so kann festgestellt werden, daß die Löslichkeit der sich an der Oberfläche bildenden Fällungen zumindest bis zu einer einmolekularen Schichtdicke ändert. Bei der Adsorptions-Indication, wahrscheinlich aber auch in jedem andern Fall, besitzen die an der Oberfläche von Niederschlägen gebildeten Fällungen eine geringere Löslichkeit als die Fällungen aus niederschlagsfreien Lösungen.

Auf Grund unserer bisherigen theoretischen und praktischen Untersuchungen über die Adsorptions-Indicatoren *können wir feststellen, daß bei der Adsorptions-Indication die physikalisch-chemischen Konstanten* (Dissoziationskonstante, Löslichkeitsprodukt, Redoxpotential usw.) *des an der Oberfläche gebundenen Farbstoffs Änderungen unterworfen sind. Die im Verlauf dieser Änderungen auftretenden Reaktionen bewirken sodann die Farbänderung* (bei Säure-Basen-Indicatoren handelt es sich dabei um p_H-Änderungen im Medium, bei Adsorptions-Indicatoren um Niederschlagsbildung an der Oberfläche usw.). *Die Farbänderung zeigt den Endpunkt des Titrierens an.*

Der Mechanismus der Adsorptions-Indication anderer Farbstoffe

In der Literatur werden zahlreiche Farbstoffe als Adsorptions-Indicatoren empfohlen[16]. Wir wollen uns hier hauptsächlich mit der von Kolthoff empfohlenen und von J. Bognár u. Mitarb. untersuchten Fällungsindication von Metanilgelb[2] befassen, da unserer Meinung nach die von J. Bognár u. Mitarb. gegebene Deutung geändert werden muß.

Metanilgelb nimmt in neutralem Medium in Gegenwart von Jodidüberschuß gelbe und bei Silberüberschuß rote Farbe an. In saurer Lösung entsteht im ersten Fall eine bläulichviolette, im letzten Fall eine rote Fällung. Bognár u. Murguly[2] stellten fest, daß die entstandene rote Fällung unter Einwirkung von Lauge gelb und unter Einwirkung von Säure wieder rot wird. Hieraus zogen sie den Schluß, daß Metanilgelb sich an der Oberfläche wahrscheinlich als Säure-Basen-Indicator verhält.

Die ähnlich wie bei p-Äthoxychrysoidin durchgeführten p_H-Messungen zeigten jedoch, daß bei der Adsorptions-Indication von Metanilgelb keinerlei bedeutende p_H-Änderungen auftreten. Die in saurer Lösung bei Jodidüberschuß entstehende Farbe kann auch in stark schwefelsaurer Lösung mit dem reinen Indicator erzeugt werden. In saurem Medium zeigt also der Indicator bei Jodidüberschuß eine Säure-Basen-Indication. Die aufgenommene Protonmenge des in kleiner Molkonzentration vorhandenen Farbstoffs kann natürlich durch p_H-Messung nicht festgestellt werden, wenn die Wasserstoff-Ionenkonzentration zu groß ist.

Der Mechanismus der Indication konnte in großem Maße durch unsere Beobachtung geklärt werden, daß in einer 0,2%igen Metanilgelblösung an der Oberfläche von Silbernitratkristallen ein Beschlag entsteht, dessen rote Farbe gleich der Farbe ist, mit welcher der Farbstoff an der Oberfläche indiciert. Die auftretende Farbe ist auch annähernd identisch mit der Farbe, die der Farbstoff in saurer homogener Lösung bei p_H 1,2 bis 2,3 annimmt.

Wir erklären die Säure-Basen-Indicationen des Metanilgelbs folgendermaßen. Die erste Indication (p_H 1,2—2,3) wird durch die Dissoziation des Wasserstoffs der SO_3H-Gruppe verursacht. In konzentrierter

Säure verwandelt sich dagegen die NH-Gruppe in ein disubstituiertes quaternäres Ammoniumsalz. Diese Reaktion ist analog dem bei der Säure-Basen-Reaktion von p-Äthoxychrysoidin verlaufenden Vorgang mit dem Unterschied, daß die Bildung des quaternären Ammoniumsalzes wegen der zweifachen Substitution an einen noch niedrigeren p_H-Wert bzw. an eine größere Säurekonzentration gebunden ist.

In saurem Medium sichert die Adsorptionsenergie während der Adsorptions-Indication der Silberjodidtitration, — analog zu p-Äthoxychrysoidin — bei einem Jodidüberschuß die Protonaufnahme der NH-Gruppe. Hierbei erfolgt auch die in homogenen Lösungen bei niedrigerer Wasserstoff-Ionenkonzentration auftretende Protonaufnahme (SO_3H-Gruppe) und der Indicator nimmt eine bläulichviolette Farbe an. In neutralem Medium kann die Adsorptionsenergie bei Jodidüberschuß die Protonaufnahme nicht sicherstellen und der Farbstoff behält daher seine gelbe Farbe. Bei Silberüberschuß entsteht an der Sulfogruppe immer das Silbersalz des Farbstoffs.

Da die Indication von Metanilgelb in neutralem Medium genau denselben Mechanismus zeigt wie ihn die Fajansschen Indicatoren zeigen, wird während der Indication keine p_H-Änderung beobachtet. Daß das so entstehende Silbersalz gegen Säure und Lauge trotzdem empfindlich ist, findet seine Erklärung darin, daß das Silber mit den Hydroxyl-Ionen einen weniger löslichen Niederschlag bildet als mit den Farbstoff-Ionen. Hierdurch entsteht beim Alkalischwerden des Mediums an Stelle des Farbstoffsalzes Silberhydroxyd und der Farbstoff nimmt demzufolge gelbe Farbe an. Wird die Lösung wieder angesäuert, bildet sich an Stelle von Silberhydroxyd wieder das Silbersalz des Metanilgelbs.

J. Bognár u. Mitarb. stellten fest, daß der Indicator mit silberionhaltiger Salpetersäure von der Oberfläche der Fällung abgewaschen werden kann. Da die Löslichkeit der Fällungen mit der Säurekonzentration zunimmt, so ist zu erwarten, daß der Niederschlag an der Oberfläche des Indicators in Säure löslich sein wird.

Der Umstand, daß das Silbersalz des Metanilgelb-Indicators und die saure Farbe des Indicators (p_H 1,2—2,3) den gleichen Farbcharakter besitzen, ist unserer Auffassung nach zu erwarten. Da sich nämlich an den Farbstoff an Stelle des im sauren Medium gebundenen Protons ein Silber-Ion mit kleinem Ionenvolumen anlagert und da die polarisierende Wirkung im Falle zweier Ionen nur eine mäßige Abweichung zeigt, muß ein annähernd gleicher Farbeffekt entstehen.

Wir möchten die von J. Bognár u. Mitarb. auf dem Gebiete der erweiterten Anwendung der Adsorptions-Indication geleistete wertvolle Arbeit besonders hervorheben. Sie ermöglicht die Lösung vieler analytischer Probleme durch Abänderung des Mediums in der Umgebung

des an der Oberfläche gebundenen Farbstoffs. J. Bognar u. J. Vereskői[5] sowie J. Bognár u. S. Sárosi[3] führten eine folgerichtige Untersuchung der einzelnen Indicatoren in Gegenwart von Lösungsmitteln mit verschiedenen dielektrischen Konstanten durch. Im Sinne der Waldenschen Regel hängt die Dissoziationskonstante eines Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln von der dielektrischen Konstante des Mediums ab:

$$K_1/K_2 = \varepsilon_1^3/\varepsilon_2^3.$$

Die Indexe bezeichnen das erste und das zweite Medium.

Die bisher untersuchten Adsorptions-Indicatoren zeigen übereinstimmend, daß die Adsorption in der Indication zwar ein primärer Vorgang ist, aber für die Farbänderung nicht ausreicht. Die (physikalisch-chemischen) *Stoffkonstanten des Indicatorenfarbstoffs ändern sich nach der Adsorption in Abhängigkeit von der Qualität und Quantität der an der Oberfläche befindlichen Ionen und eine dieser Konstanten verursacht in Abhängigkeit vom Medium im Endpunkt des Titrierens eine Farbänderung.*

Methoden für die Untersuchung des Indications-Mechanismus

Die Frage, welche Stoffkonstante bei der Adsorptions-Indication eine Änderung erfahren wird, muß für jeden Indicator auf andere Weise entschieden werden. Weist die Indication auf eine Säure-Basen-Indication an der Oberfläche hin und ist die Fällungstitration bei einer geringen Wasserstoff-Ionenkonzentration durchführbar, so gibt die direkte p_H-Messung Aufschluß über den Vorgang. In diesem Falle tritt nämlich im p_H-Wert der Lösung im Endpunkt des Titrierens eine große Änderung ein, vorausgesetzt, daß die Konzentration des Farbstoffs kommensurabel mit der Konzentration der bereits ursprünglich vorhandenen Wasserstoff-Ionen ist. Vollzieht sich die Indication in saurem Medium, so ist der geeignetste Weg der Versuch, den Säure-Basen-Charakter auf Grund der entstehenden Farben festzustellen.

Für einen niederschlagbildenden Farbstoff empfiehlt es sich, die Adsorption des Farbstoffs an beiden Seiten der Ionenüberschüsse zu messen. Bildet nämlich der Farbstoff mit einem der Komponenten der indicierenden Reaktion eine Fällung, so ändert sich die Menge des an der Oberfläche gebundenen Farbstoffs beim Äquivalenzpunkt sprungartig. Sehen wir beim Äquivalenzpunkt in der Farbstoffadsorption keine sprungartige Änderung, so weist dies auch darauf hin, daß der Mechanismus einer Säure-Basen- oder einer anderen Indication vorliegt, aber auf keinen Fall eine durch Niederschlagsbildung auftretende Indication. Die Frage der Redox-Niederschlags-Indication an der Oberfläche erfordert weitere Untersuchungen.

Zusammenfassung

Der Indicationsmechanismus der Adsorptionsindicatoren wurde besonders an Hand des p-Äthoxychrysoidins näher untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Adsorption in der Indication zwar ein primärer Vorgang ist, aber für die Indication nicht ausreicht. Die Stoffkonstanten des Indicatorfarbstoffs ändern sich nach der Adsorption in Abhängigkeit von der Qualität und Quantität der an der Oberfläche befindlichen Ionen und eine dieser Konstanten verursacht in Abhängigkeit vom Medium im Endpunkt des Titrierens die Farbänderung.

Literatur

[1] Bognar, J., u. O. Jellinek: Acta chim. Acad. Sci. hung. Im Druck. — [2] Bognár, J., u. K. Mureully: Magyar Kemiai Folyoirat **60**, 45 (1954). — [3] Bognár, J., u. S. Sárosi: Magyar Kemiai Folyoirat. Im Druck. — [4] Bognar, J., u. J. Vereskói: Acta chim. Acad. Sci. hung. **5**, 91 (1954); Magyar Kemiai Folyoirat **60**, 197 (1954); vgl. diese Z. **145**, 229 (1955). — [5] Bognar, J., u. J. Vereskói: Acta chim. Acad. Sci. hung. **5**, 105 (1954); Magyar Kemiai Folyoirat **60**, 199 (1954); vgl. diese Z. **145**, 231 (1955). — [6] Fajans, K.: siehe Böttger: Die chemische Analyse XXXIII. 2. Aufl. 1937. Stuttgart: F. Enke. — [7] Kolthoff, I. M., and R. C. Bowers: J. Amer. chem. Soc. **76**, 1510 (1954). — [8] Pungor, E., u. E. Schulek: Im Druck. — [9] Schulek, E., u. E. Pungor: Anal. chim. Acta **4**, 213 (1950); vgl. diese Z. **134**, 123 (1951/52). — [10] Schulek, E., u. E. Pungor: Anal. chim. Acta **5**, 422 (1951); vgl. diese Z. **138**, 205 (1953). — [11] Schulek, E., u. E. Pungor: Anal. chim. Acta **7**, 243 (1952); vgl. diese Z. **141**, 56 (1954). — [12] Schulek, E., u. E. Pungor: Anal. chim. Acta **7**, 446 (1952); vgl. diese Z. **143**, 58 (1954). — [13] Schulek, E., E. Pungor u. F. Guba: Anal. chim. Acta **8**, 261 (1953). — [14] Schulek, E., E. Pungor u. J. Kéthelyi: Anal. chim. Acta **8**, 229 (1953); vgl. diese Z. **140**, 384 (1953). — [15] Schulek, E., u. P. Rózsa: diese Z. **115**, 185 (1938). — [16] Tomíček, O.: Chemical indicators. p. 185—202, 229—230. Butterworths Sci. Publ. London 1951.

Prof. Dr. E. Schulek, Budapest VIII. Múzeum-körút 4 b. (Ungarn)

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

A new Volumetric Method for the Estimation of Uranium VI through Photochemical Reduction with Alcohol

By

G. Gopala Rao, V. Panduranga Rao and N. C. Venkatamma

(Eingegangen am 7. Dezember 1955)

Most volumetric methods for the estimation of hexavalent uranium salts are based on the reduction of uranium VI salt to the uranium IV salt and titration of the same with a standard solution of potassium permanganate, potassium dichromate, ceric sulphate or ferric alum. The

reduction is usually carried out with zinc amalgam in sulphuric acid medium in the Jones reductor.

As the methods so far available for the quantitative reduction of uranium VI salt to the uranium IV are somewhat complicated, an attempt has now been made to achieve this quantitative reduction by a simple photochemical reaction. During recent years, Gopala Rao and coworkers[7–9] have successfully employed photochemical reduction methods for the quantitative estimation of mercuric salts and ferric salts. It is well known that uranyl salts are reduced in aqueous solution by various organic substances when exposed to light.

Bucholtz[3] was the first to observe that uranyl nitrate and sulphate can be reduced by alcohol on exposure to sunlight. This observation was confirmed by Ebelmann[5], Becquerel[1], and Chastaing[4]. Benrath[2] demonstrated that the reduced solution contains uranium IV salt. Harris and Kolthoff[10] employed this photochemical method for the preparation of uranium IV salt. They prepared uranous sulphate by exposing a mixture of uranyl sulphate and 40% alcohol in the presence of very dilute sulphuric acid to sunlight for several days. I. Gal[6] describes the preparation of uranous fluoride by photoreduction of uranyl nitrate with alcohol in the presence of hydrofluoric acid. The precipitate obtained is reported to have the composition $UF_4 \cdot 1.2\ H_2O$ after drying in air at 105° C. On standing in air, this is gradually converted to the stable $UF_4 \cdot 2.5\ H_2O$. The salt can be completely dehydrated by heating in an atmosphere of hydrogen gas. This method of preparing uranous fluoride is believed to have several advantages over other methods: 1. Uranium tetrafluoride is obtained directly in one operation. 2. The process is simple and economical. 3. The photoreaction being specific for uranyl ions, a further purification of uranium is thereby obtained at the same time.

Experimental

The uranyl acetate employed in the present investigation is a sample supplied by Mallinckrodt Chemical Works, New York, and is stated to be of analytical reagent quality meeting the American Chemical Society Specifications. This has been used without any further purification. Solutions prepared from the salt were standardised 1. by the gravimetric method; precipitating as the uranyl oxinate, igniting it and weighing as U_3O_8 and 2. by the volumetric method using potassium dichromate as recommended by Kolthoff and Lingane[12], 3. and also by the volumetric vanadate procedure developed by Panduranga Rao, B. V. S. R. Murty and Gopala Rao[14].

The ethanol employed in these experiments was rendered aldehyde free by refluxing with some caustic potash, distilling it over and then redistilling. The uranous salt formed by the photochemical reduction of the uranyl salt with ethanol was estimated by titration with a standard solution of sodium vanadate using diphenylbenzidine as the indicator, adding 50 ml of 80% phosphoric acid and 2.0 ml of 1 N oxalic acid as recommended by Panduranga Rao, B. V. S. R. Murty and

Gopala Rao. Potassium permanganate, potassium dichromate or ceric sulphate cannot be employed for this estimation, as they may also oxidize alcohol and its oxidation products in the presence of the uranous salt by an induced mechanism.

Experiments in Sunlight

The uranyl-ethanol mixtures were exposed in stoppered pyrex conical flasks of 100 ml. capacity to bright sunlight. The amount of uranium IV salt formed in a given time is determined by withdrawing the flask from sunlight and titrating with standard sodium vanadate solution. The results are given in Table 1.

Table 1

5.0 ml. of 0.05 N uranyl acetate solution +5.0 ml. of 0.1 M ethanol solution +5.0 ml. of 5 N sulphuric acid + water to make up to 25 ml.

Time of exposure in minutes	Amount of uranium IV salt formed in millimoles	Time of exposure in minutes	Amount of uranium IV salt formed in millimoles
15	0.1124	60	0.1128
30	0.1128	180	0.1126
45	0.1124	Theoretical	0.1125

From Table 1, it is evident that the uranium VI salt is completely reduced by alcohol in sunlight in 30 min.

The results recorded in Table 2 indicate that the speed of the photochemical reduction is somewhat greater in a quartz flask than in a pyrex glass flask.

Table 2

5.0 ml. of 0.05 N uranyl acetate solution +5.0 ml. of 0.1 M ethanol solution +5.0 ml. of 5 N sulphuric acid + water to make up to 25 ml. — Exposed to sunlight

Time of exposure in minutes	Amount of uranium IV formed in millimoles	
	in a quartz beaker	in a pyrex beaker
5	0.0559	0.0428
8	0.0822	0.0674
15	0,1200	0.1103
30	0.1250	0.1250
Theoretical	0,1250	0.1250

Experiments have also been conducted in the light from a Philip's High pressure mercury vapour lamp, „Repro Lamp", with a power consumption of 125 watts. As the lamp bulb is made up of glass, the ultraviolet rays are cut off and only the visible light is transmitted. The lamp has the advantage that it gives a fairly steady high intensity of actinic light.

The results obtained with the use of the Repro lamp are give in Table 3.

The results in Table 3 indicate that the reduction of uranium VI salt to uranium IV salt by ethanol is completed in 30 min exposure to the light from a Philip's Repro lamp. The use of the Repro lamp is a great advantage because the photochemical reduction can be achieved quantitatively even in countries which do not enjoy the intense sunlight available in South India.

Table 3. 5.0 ml. of 0.05 N uranyl acetate solution +5.0 ml. of 0.1 M ethanol solution +5.0 ml. of 5 N sulphuric acid, diluted to 25 ml. Exposed in a pyrex glass beaker of 100 ml capacity, kept under the lamp at a distance of 6 inches from the bulb

Time of exposure in minutes	Amount of uranium IV salt formed in millimoles
15	0.0875
30	0.1244
60	0,1244
120	0.1248
Theoretical	0.1250

Influence of Acid Concentration

The results recorded in Table 4 show that a certain minimum concentration of sulphuric acid is necessary for speedy reduction. When the acid concentration exceeds 1.0 N, the speed of reduction attains a constant value. In the experiments which have been conducted without the addition of any sulphuric acid, a greenish precipitate is formed. The influence of acid can be easily understood in view of the readiness with which uranium IV salts undergo oxidation by atmospheric oxygen.

Table 4. 5.0 ml. of 0.05 N uranyl acetate solution + 5.0 ml. of 0.1 M ethanol sol. + X ml. of 5 N sulphuric acid + water to make up to 25 ml. — Exposed to the Repro lamp in pyrex beakers for 10 min

Overall sulphuric acid concentration	Amount of uranium IV salt formed in millimoles	Overall sulphuric acid concentration	Amount of uranium IV salt formed in millimoles
Nil	0.0100	1.0 N	0.0400
0.1 N	0.0200	2.0 N	0.0400
0.2 N	0.0263	3.0 N	0.0400
0.5 N	0.0360	Theoretical	0.1250

Influence of Variation of Alcohol Concentration

Experiments have been conducted both in sunlight and in the light from a Repro lamp to study the influence of varying the concentration of alcohol. Exposures to sunlight have been conducted in 100 ml stoppered pyrex flasks, while exposures to the light from Repro lamp have been made in glass stoppered tubes arranged round the Repro lamp. The results are recorded in Table 5 (S. 182).

From the results in Table 5, it appears that the speed of the photochemical reduction increases with increasing concentration of alcohol, and then decreases with large increase in the alcohol concentration.

Table 5. 2.0 ml. of 0.045 N uranyl acetate solution +5.0 ml. of 5 N sulphuric acid + water + alcohol to make up to 25 ml. Time of exposure 10 min

Concentration of alcohol (Molar)	Amount of uranium IV formed in millimoles	
	Sunlight	Repro lamp
0,035	0.0180	0.0115
0.175	0.0230	0.0138
0.350	0.0253	0.0196
0.700	0.0250	0.0198
1.050	0.0219	0.0173
2.100	0.0210	0.0092
Theoretical	0.0450	0.0450

Experiment in Monochromatic Light

The results recorded in Table 6 indicate that wavelengths above 4300 Å are ineffective for the photochemical reduction of uranyl acetate by alcohol. Different spectral regions have been isolated with the help of filters supplied by Photo Volt Corporation, New York, in conjunction with a Philip's Repro lamp.

Table 6. 2.0 ml. of 0.045 N uranyl acetate solution +5.0 ml. of 0,1 M ethanol solution +5.0 ml. of 5 N sulphuric acid + water to make up to 25 ml.—Exposed for 20 min

Average wavelength	Amount of uranium IV formed in millimoles	Average wavelength	Amount of uranium IV formed in millimoles
6500 Å	0.0000	4300 Å	0.0298
5300 Å	0.0000	3800 Å	0.0298
4900 Å	0.0000	Theoretical	0.0450

In this connection, it is interesting to note that the absorption spectrum of uranyl acetate shows a maximum at 4300 Å in the long wave region.

Experiments with different Alcohols

Comparative experiments have been carried out with different alcohols under the light from the Repro lamp and the results are given in Table 7.

Table 7. 2.0 ml. of 0.045 N uranyl acetate solution +5.0 ml. of 0.1 M ethanol solution+5.0 ml. of 5 N sulphuric acid + water to make up to 25 ml

Time of exposure in minutes	Percentage reduction						
	Methyl alcohol	Ethyl alcohol	Isopropyl alcohol	Normal butyl alcohol	Isobutyl alcohol	Secondary butyl alcohol	Tertiary butyl alcohol
15	70	82	82	70	75	82	9
30	100	100	100	100	100	100	18

Ethyl, isopropyl and secondary butyl alcohols appear to have nearly the same capacity for reduction. Next in order of activity come methyl, normal butyl, and isobutyl alcohols. It is interesting that tertiary butyl alcohol functions as a weak photochemical reductant.

Influence of Fluoride, Perchlorate, Phosphate, Arsenate, Oxalate Chloride and Bromide on the Photochemical Reduction

Fluoride has not much influence on the course of the reaction except in so far as it precipitates uranous fluoride in media containing low concentrations of sulphuric acid. We have found that fluoride does not also interfere with the volumetric estimation with sodium vanadate provided sufficient sulphuric acid is added to dissolve any uranous fluoride that is precipitated.

Experiments have also been made by us wherein sulphuric acid was replaced by perchloric acid. They show that perchloric acid does not interfere with the photochemical reduction of uranium VI salt by alcohol. Phosphoric acid also does not interfere if sufficient sulphuric acid is present. However, if experiments are carried out completely omitting the sulphuric acid, we found that a greenish jelly is formed during the photochemical reduction, if the phosphoric acid concentration is below 2.0 N. If the phosphoric acid concentration is maintained above 4 N, no such difficulty is experienced and the photochemical reduction proceeds normally. We observed that the jelly is rather difficult to dissolve in excess phosphoric acid, although uranous phosphate precipitate obtained in the usual way dissolves readily in excess phosphoric acid. We have found that arsenate does not cause any interference even when added to the extent of 0.5 gm. of potassium arsenate per 0.12 gm. of uranium. We made the very interesting observation that chlorides and bromides completely inhibit the photochemical reduction of uranium VI salt by alcohol in sulphuric acid medium. Consequently, we found that the photochemical reduction of uranium VI salt by alcohol does not take place in hydrochloric acid medium. Oxalate slightly retards the reaction.

Experiments in the Light from a Quartz Mercury Vapour Lamp

A Hereaus Quartz Mercury Vapour Lamp was connected in series with a variable rheostat and ammeter. The arc was run at 4 amps on a 220 volts D. C. mains line. The arc was cooled by a fan operating in the neighbourhood.

The experimental mixtures were exposed in quartz beakers covered with quartz lids under the arc at a distance of six inches. The results are recorded in Table 8 (S. 184).

From the results in table 8, it will be noticed that an increase in the concentration of alcohol increases the speed of the photochemical reduction. But when the concentration of alcohol is greatly increased the speed of the photochemical reaction decreases considerably.

Table 8. *Photoreduction of Uranyl Salt by Ethanol in the Light from a Heraeus Quartz Mercury Vapour Lamp.*

Time of exposure is two hours. Amount of uranium salt taken = 0.0818 millimoles

Concentration of alcohol in moles per litre	Amount of uranium IV salt formed in millimoles	Concentration of alcohol in moles per litre	Amount of uranium IV salt formed in millimoles
0.016	0.0309	4.000	0.0665
0.024	0.0420	8.000	0.0550
0.040	0.0530	12.000	0.0265
0.080	0.0719		

Photochemical Volumetric Estimation of Uranium VI

A large number of estimations of uranium VI salt have been carried out by the new method and the results are presented in Table 9.

The procedure adopted consists in exposing about 0.5 ml. to 6 ml. of uranium VI solution with 5.0 ml. of 1 M ethanol solution, 5.0 ml. of 5 N sulphuric acid and enough water to make up to 25 ml. in a glass vessel for one hour to the light from a Philip's Repro lamp. After exposure, the solution is titrated with 0.025 N sodium vanadate solution, using diphenylbenzidine or N-Phenylanthranilic acid as indicators. For titrations with diphenylbenzidine as the indicator, 5 ml. of syrupy phosphoric acid and 2 ml. of 1 N oxalic acid are added to catalyse the indicator reaction as per the directions given by Panduranga Rao, Murty and Gopala Rao[14]. The titrations with the N. P. A. indicator have been carried out in 6.0 N H_2SO_4 solution.

Table 9

Amount of uranium VI taken in millimoles	Amount of uranium VI salt found in millimoles	Amount of uranium VI taken in millimoles	Amount of uranium VI salt found in millimoles
0.0280	0.0278	0.1250	0.1246
0.0450	0.0450	0.1560	0.1562
0.0625	0.0623	0.2500	0.2496
0.0780	0.0776		

Summary

1. A new volumetric method for the estimation of uranium VI has now been developed. The method consists in exposing the uranium VI solution in 1.0 to 3.0 N sulphuric acid solution with an excess of ethanol in a glass vessel to sunlight or the light from a Philip's Repro lamp for 30 to 60 minutes. The uranium IV salt formed is estimated by titration with a standard solution of sodium vanadate.

2. The photochemical reduction method now proposed is not subject to the disadvantages of reduction by Jones Reductor or the Silver Reductor. The reduction does not proceed to the uranium III state under any conditions of exposure. Moreover, the photochemical reduction is carried out easily and rapidly, without the need for any equipment or special precautions.

3. Phosphate, arsenate, perchlorate, fluoride and citrate ions do not interfere in the proposed method. Chloride, bromide and iodide markedly retard the photo-reduction of uranium VI to uranium IV. Oxalate slightly retards the reactions.

4. Iron III, Molybdenum VI, Tungsten VI, Vanadium V are also reduced by alcohol in light to Fe^{II}, Mo^{V}, W^{V} and V^{IV}. Stannic tin is not reduced. Chromates are reduced only to Cr III and not Cr II as in the Jones reductor. Vanadium V, although reduced to Vanadium IV, does not interfere in the estimation because our method uses sodium vanadate as the titrant and this has no action on vanadium IV. It will be thus evident that the number of interefering metals and acid radicles is very much reduced in the photochemical method than in the Jones Reductor or the Silver Reductor.

One of us, V. Panduranga Rao, desires to thank the Ministry of Education, Government of India, for the award of a Research Scholarship and the authorities of the Andhra University for kind permission to work in the chemical laboratories.

References

[1] Becquerel, H.: La Lumière (1868). — [2] Benrath, A.: Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **16**, 253 (1917). — [3] Bucholtz: Ann. Chim. Phys. **56**, 142 (1805). — [4] Chastaing, P.: Ann. Chim. Phys. **11** 145, (1871); cf. Z. analyt. Chem. **17**, 205 (1878). — [5] Ebelmann: J. prakt. Chem., **27**, 412 (1842). — Ann. Physik **43**, 294 (1842). — [6] Gal, I.: Recueil de Travaux de L'Institut de Recherches sur la Structure de la Matière, Belgrade **2**, 61 (1953). — [7] Gopala Rao, G., G. Aravamudan, and N. C. Venkatamma: Z. analyt. Chem. **146**, 161 (1955). — [8] Gopala Rao, G., and V. Madhusudhana Rao: Current Sci., **13**, 317 (1944). — [9] Gopala Rao, G., and P. T. Ramacharlu: Proc. nat. Inst. Sci. India, **8**, 383 (1942); **9**, 66 (1943). — [10] Harris, W. E., and I. M. Kolthoff: J. Amer. chem. Soc., **67**, 1484 (1945). — [11] Hillebrand, W. F., and G. E. F. Lundell: Applied Inorganic Anylysis, p. 102, John Wiley & Sons, 1929. — [12] Kolthoff, I. M., and J. J. Lingane: J. Amer. chem. Soc., **55**, 1871 (1933); cf. Z. analyt. Chem. **99**, 121 (1934). — [13] Kolthoff, I. M., and E. B. Sandell: Text Book of Qualitative Inorganic Analysis, p. 599, New York, The Macmillan Co. 1948. — [14] Panduranga Rao, V., B. V. S. R. Murty and G. Gopala Rao: Z. analyt. Chem., **147**, 161 (1955).

Prof. G. Gopala Rao, Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Aus dem Laboratorium der Metallhütte Mark A.G., Hamburg-Wilhelmsburg

Chelatometrie. VIII*

Das Zersetzungsprodukt von BINDSCHEDLERS Grün als Redoxindicator 3. Komplexometrische Bestimmung von Chrom(III)-salz

Von
PETER WEHBER

(Eingegangen am 15. Dezember 1955)

Die Ionen des dreiwertigen Chroms bilden mit Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) sehr stabile Chelate. Trotzdem ist bisher noch keine komplexometrische Chrombestimmung mit visueller Endpunktsindication bekannt geworden, da das intensive Violett des Chrom(III)-EDTA-Komplexes eine Erkennung des Titrationsendes erschwert. Setzt man aber eine auf p_H 3,5 gepufferte Chrom(III)-salzlösung in der Siedehitze mit einem EDTA-Überschuß um, so gelingt es, bei Zimmertemperatur den überschüssigen Chelatbildner mit 0,1 m Eisen(III)-salzmaßlösung zurückzutitrieren, wenn man das Zersetzungsprodukt des BINDSCHEDLERS Grün[5, 6] als Redoxindicator benutzt. Dieses Titrationsprinzip soll etwas näher erläutert werden.

I. Bestimmung der Chrom(III)-Ionen

Die in violettblauen Chrom(III)-salzlösungen vorliegenden Hexaquochrom(III)-Ionen, $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$, zeichnen sich gegenüber anderen hydratisierten Ionen durch eine besondere Stabilität aus. Gleiches gilt für die grünen Lösungen der Acido-aquokomplexe. Aus diesem Grunde finden durchgreifende Veränderungen dieser Komplexe nur langsam statt. EDTA bewirkt bei Zimmertemperatur praktisch überhaupt keine Änderung. Erst ab etwa 70° C beginnt die durch eine zunehmende Violettfärbung sichtbare Umwandlung in das entsprechende EDTA-Chelat. Nach SCHWARZENBACH u. BIEDERMANN[4], (siehe auch HAMM[1]) fungieren bei dieser Chelatbildung die beiden Stickstoffatome sowie nur drei der vier Carboxylatgruppen der EDTA als Koordinationspartner, während die sechste Koordinationsstelle des Zentralatoms durch H_2O eingenommen wird. Dabei ist im sauren Gebiet unterhalb $p_H \sim 3$ das Chelat $[HYCrH_2O]$, oberhalb $p_H \sim 3$ $[YCrH_2O]^-$ beständig, wobei Y^{4-} das Anion EDTA symbolisiert. Beide Chelate sind in wäßriger Lösung violett gefärbt.

* Mitteilung VII dieser Reihe: diese Z. **149**, 419 (1956).

Da man bei der chelatometrischen Chrombestimmung im Monochloressigsäure-Natriumacetatpuffer arbeitet, interessierte, ob sich auch die sehr fest gebundenen Hexacetato-dihydroxo-trichrom(III)-Ionen in die entsprechenden EDTA-Chelate umwandeln lassen. Dies ist in Gegenwart eines EDTA-Überschusses nach kurzem Aufkochen der Fall. Dabei färbt sich die Lösung je nach dem Chromgehalt mehr oder weniger intensiv Rotviolett. Wenn man das Zersetzungsprodukt von BINDSCHEDLERS Grün als Redoxindicator benutzt, ist es aber dennoch möglich, in der auf Raumtemperatur abgekühlten Lösung überschüssiges EDTA durch Rücktitration mit einer 0,1 m Eisen(III)-chloridmaßlösung zu erfassen, da der Farbumschlag sehr deutlich und abrupt ist. Auf diese Weise lassen sich bis zu 20 mg Chrom in 100 ml Volumen bestimmen.

Experimentelles

Reagentien. Etwa 0,1 m Chrom(III)-sulfatlösung: 49,942 g Chromalaun, $KCr(SO_4)_2 + 12\,H_2O$, p. a., werden bei Zimmertemperatur in 1 l destilliertem Wasser gelöst.

Herstellungsvorschriften für die außerdem notwendigen Lösungen (0,1 m EDTA-Lösung, 0,1 m Eisen(III)-chloridlösung, Pufferlösung) und den Indicator sind in der IV. Mitteilung[5] enthalten.

Arbeitsweise. Zu 100 ml der schwach sauren Chrom(III)-sulfatlösung, ($p_H \sim 3$), gibt man 10 ml Pufferlösung und so viel eingestellte EDTA-Lösung, daß ein Überschuß vorhanden ist, der mindestens 5 ml 0,1 m EDTA entspricht. Nach Zusatz von Siedeperlen kocht man auf, läßt 1—2 min sieden und kühlt auf 20—30° C ab. Man gibt 80 mg Mischindicator zu und titriert den EDTA-Überschuß mit 0,1 m Eisen(III)-chloridmaßlösung bis zum beginnenden Farbwechsel von Rotviolett nach Dunkelblauviolett zurück. Gegen Titrationsende fügt man die Maßlösung tropfenweise zu. Der Farbumschlag ist bei guter Beleuchtung und weisser Unterlage so zu beobachten, daß man schräg von oben durch die Seitenwand des Erlenmeyer-Kolbens auf den Gefäßboden sieht. Die Erkennung des Farbumschlages wird durch einen größeren EDTA-Überschuß verbessert, da das gelbe Eisen(III)-EDTA-Chelat, welches sich bei der Rücktitration bildet, aufhellend wirkt. Als Indicatorkorrektur wurden 0,04 ml der 0,1 m Eisen(III)-chloridmaßlöung abgezogen.

Beleganalysen

Die 0,1 m EDTA-Lösung wurde nach WEHBER[5] mit 0,1 m Eisen(III)-chloridlösung bei p_H 3 gegen zersetztes BINDSCHEDLERS Grün als Redoxindicator eingestellt. Nach Oxydation zu Dichromat wurde der Titer der Chrom(III)-sulfatlösung jodometrisch ermittelt. Für die Titrationen benutzte man 25 ml-Büretten mit 0,05 ml-Teilung. Einige Ergebnisse zeigt Tab. 1 (S. 188).

Störungen wurden nicht untersucht. Es ist zu erwarten, daß mit Ausnahme der Alkalien und nicht zu großer Erdalkalimengen diejenigen Ionen stören, die bei p_H 3 scheinbare Stabilitätskonstanten $K' > 10^3$ besitzen, also z. B. Al^{3+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} und Fe^{3+}. Die Störung durch Eisen(III)-Ionen kann umgangen werden, wenn man

Tabelle 1

mg Cr			mg Cr		
gegeben	gefunden	Differenz	gegeben	gefunden	Differenz
2,6	2,8	+0,2	12,4	12,3	—0,1
4,4	4,5	+0,1	13,9	13,7	—0,2
5,2	5,1	—0,1	15,4	15,3	—0,1
6,4	6,6	+0,2	16,5	16,3	—0,2
8,2	8,1	—0,1	18,0	17,9	—0,1
10,3	10,2	—0,1	21,6	21,3	—0,3

nach der unter II mitgeteilten Arbeitsweise verfährt. Andere Redoxsysteme, die auf den Indicator einwirken, müssen ebenfalls abwesend sein.

II. Nebeneinanderbestimmung der Eisen(III)- und Chrom(III)-Ionen

Nach Schwarzenbach[3] betragen bei p_H 3 die Logarithmen der scheinbaren Stabilitätskonstanten für die Chelate Chrom(III)-EDTA etwa 12,4 und für Eisen(III)-EDTA etwa 14,5. Da diese Werte sich wenig unterscheiden, sollte eine Nebeneinanderbestimmung der dreiwertigen Ionen des Eisens und des Chroms unmöglich sein. Es wurde aber bereits erwähnt, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Chrom(III)-EDTA-Chelates bei Zimmertemperatur so klein ist, daß es bei den mitgeteilten Titrationsbedingungen zu keiner nennenswerten Komplexbildung kommt. Über die scheinbare Veränderung momentaner Stabilitätsverhältnisse durch eine kleine Bildungsgeschwindigkeit eines Metallchelates ersehe man Näheres bei Přibil[2]. Da sich also aquotisierte Chrom(III)-Ionen EDTA gegenüber bei Raumtemperatur völlig träge verhalten, ist es möglich, daneben Eisen(III)-Ionen komplexometrisch nach dem früher[5] beschriebenen Verfahren zu bestimmen. Nach der Eisentitration kann der Redoxindicator ebenfalls für die darauffolgende Chrombestimmung benutzt werden.

Arbeitsweise. Die schwach saure Eisen(III)- und Chrom(III)-salzlösung, ($p_H \sim 2$) wird mit 10 ml Pufferlösung versetzt. Man gibt 80 mg Mischindicator zu und titriert bei Zimmertemperatur die Eisen(III)-Ionen mit 0,1 m EDTA-Lösung bis zum Farbumschlag nach Hellrot.

Daraufhin setzt man einen solchen EDTA-Überschuß zu, daß dieser mindestens 5 ml 0,1 m EDTA-Lösung entspricht. Nach Zusatz von Siedeperlen wird 1—2 min gekocht. Dabei wird der Redoxindicator nicht zerstört. Wenn die Lösung auf 20 bis 30° C abgekühlt ist, titriert man den EDTA-Überschuß mit 0,1 m Eisen(III)-chloridmaßlösung bis zum beginnenden Farbwechsel von Rotviolett nach Blauviolett zurück. Als Indicatorkorrektur werden 0,04 ml der 0,1 m Eisen(III)-chloridmaßlösung abgerechnet.

Beleganalysen

Einstellen der Lösungen erfolgt wie unter I. Über die bei der Simultanbestimmung erhaltenen Werte gibt Tab. 2 Auskunft.

Tabelle 2

mg Fe			mg Cr		
gegeben	gefunden	Differenz	gegeben	gefunden	Differenz
2,8	2,8	0,0	5,2	5,2	0,0
3,9	4,0	+0,1	15,4	15,4	0,0
11,2	11,2	0,0	10,3	10,4	+0,1
16,8	16,8	0,0	3,1	3,2	+0,1
22,3	22,3	0,0	7,2	7,1	—0,1
33,5	33,4	—0,1	7,7	7,8	+0,1
55,9	55,9	0,0	10,3	10,6	+0,3

Diskussion der Ergebnisse

Den bisher üblichen maßanalytischen Bestimmungen von Chrom(III)-Ionen hatte eine Oxydation zu Dichromat vorauszugehen. Die Chelatometrie bringt nun den Vorteil, daß dreiwertiges Chrom unmittelbar erfaßt werden kann. — Nachteile dieser Bestimmungsmethode sind die vielen Störungsmöglichkeiten sowie eine Beschränkung auf kleine Chrom(III)-Ionenkonzentrationen, da sonst die Endpunktserkennung schwierig wird. Außerdem gehen bei dieser Rücktitration die Ablesefehler zweier Volumenmessungen in das Endergebnis ein.

Die Nebeneinanderbestimmung von Eisen und Chrom empfiehlt sich besonders für Proben, die neben etwa 10—50 mg Eisen bis zu 10 mg Chrom im 100 ml-Volumen enthalten.

Zusammenfassung

Siedende Chrom(III)-sulfatlösungen lassen sich bei p_H 3 nach Umsetzung mit einem bekannten Äthylendiamintetraessigsäure-(EDTA)-Überschuß und dessen Rücktitration bei 20° C mit 0,1 m Eisen(III)-chloridmaßlösung bestimmen. Dabei dient das dunkelbraune Zersetzungsprodukt des Bindschedlers Grün als Redoxindicator. Der Bestimmungsbereich liegt für ein Titrationsvolumen von 100 ml unterhalb 20 mg Chrom.

Die Simultanbestimmung von Eisen(III)- und Chrom(III)-Ionen ist möglich, wenn der soeben beschriebenen Chrombestimmung die Titration des dreiwertigen Eisens mit 0,1 m EDTA-Lösung gegen denselben Redoxindicator bei 20° C vorausgeht.

Anmerkung bei der Korrektur: Kinnunen und Wennerstrand[1a] teilten kürzlich ebenfalls die Arbeitsweise für eine komplexometrische Chrombestimmung mit. Da in ammoniakalischer Lösung titriert wird, stören hierbei auch die Erdalkalien.

Der BASF danke ich für die freundliche Überlassung von Trilon BS. Herrn W. Johannsen, dem Laboratoriumsleiter der Metallhütte Mark A.G., bin ich für sein Interesse an dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Literatur

[1] Hamm, R. E.: J. Amer. chem. Soc. **75**, 5670 (1953). — [1a] Kinnunen, J., and B. Wennerstrand: Chemist-Analyst **44**, 33 (1955); vgl. diese Z. **149**, 137 (1956). — [2] Přibil, R.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 162 (1955); vgl. diese Z. **149**, 135 (1956). — [3] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration. Stuttgart: Enke 1955. — [4] Schwarzenbach, G., u. W. Biedermann: Helv. chim. Acta **31**, 459 (1948). — [5] Wehber, P.: diese Z. **149**, 161 (1956). — [6] Wehber, P.: diese Z. **149**, 419 (1956).

P. Wehber, Kiel, Lantziusstr. 13

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz
(Vorstand: Prof. Dr. A. Musil)

Wismuttrennung mit Arsanilsäure

Von
R. Pietsch

(*Eingegangen am 31. Dezember 1955*)

Die Einzelfällung von Wismut mit Arsanilsäure wurde bereits in einer früheren Arbeit[1] beschrieben. Wie sich schon beim Vergleich der p_H-Werte der Fällungsbeginne der einzelnen Metalle mit Arsanilsäure[2] vermuten ließ, kann die Fällung von Wismut mit Arsanilsäure sehr gut zu Trennungen ohne Verwendung von komplexbildenden Ionen herangezogen werden.

Bei den diesbezüglichen Versuchen wurden die bei der Einzelfällung angegebenen Arbeitsweisen[1], also die Fällungen bei p_H-Werten von 2,5 bis 3,0 verwendet. Auf diese Weise gelang es, unter Mitbenutzung der an anderer Stelle beschriebenen Filtrationsmethode[3] eine quantitative Abtrennung und Bestimmung des Wismuts in Gegenwart der Metalle Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Blei, Silber, Cadmium, Aluminium und Magnesium zu erreichen. Gleichfalls erfolgte eine tadellose Abtrennung von den Erdalkalimetallen die, wenn überhaupt, so nur in sehr konzentrierten Lösungen im alkalischen Gebiet ausfallen. Eine Abtrennung des Wismuts von Quecksilber(II)-Ion und Eisen(III)-Ion ist nicht möglich.

In der Tab. 1 sind die Ergebnisse einiger Trennungen angegeben. Die Bestimmung der Begleitmetalle wurde in allen diesen Fällen mit Komplexon durchgeführt, lediglich die Titration von Silber erfolgte mit Rhodanid.

Es soll ferner noch ausdrücklich darauf verwiesen werden, daß komplexometrische Metalltitrationsmethoden durch die Anwesenheit von Arsanilsäure in der Lösung nicht gestört werden. Überdies erweist sich die Anwesenheit der Arsanilsäure überraschenderweise auch bei vielen

Tabelle 1

Säure in der Lösung	Bi gegeben mg	Begleitmetall mg	Bi gefunden mg	Begleitmetall gefunden mg	Δ mg Bi
HNO_3	51,6	Co 103,6	51,7	103,0	+ 0,1
H_2SO_4	51,6	Co 103,6	51,4	104,1	— 0,2
HNO_3	29,5	Co 103,6	29,7	103,6	+ 0,2
H_2SO_4	29,5	Co 103,6	29,2	—	— 0,3
HNO_3	36,9	Co 207,2	37,2	207,0	+ 0,3
HNO_3	36,9	Co 414,4	36,8	413,6	— 0,1
H_2SO_4	59,0	Ni 199,0	59,1	200,0	+ 0,1
HNO_3	44,3	Ni 199,0	44,3	200,0	± 0,0
H_2SO_4	36,9	Ni 199,0	37,1	200,0	+ 0,2
HNO_3	51,6	Ni 398,0	51,7	400,5	+ 0,1
HNO_3	44,3	Cu 191,6	44,5	192,8	+ 0,2
HNO_3	51,6	Cu 383,2	51,7	383,0	+ 0,1
HNO_3	51,6	Zn 233,0	51,9	233,0	+ 0,3
H_2SO_4	29,5	Zn 233,0	29,6	233,0	+ 0,1
HNO_3	44,3	Zn 466,0	44,4	469,0	+ 0,1
HNO_3	59,0	Pb 183,0	59,3	182,0	+ 0,3
HNO_3	36,9	Pb 366,0	37,1	364,0	+ 0,2
HNO_3	40,6	Ag 214,0	40,8	—	+ 0,2
HNO_3	44,3	Ag 428,0	44,5	428,0	+ 0,2
HNO_3	47,9	Cd 176,7	47,8	176,4	— 0,1
HNO_3	51,6	Cd 353,0	51,7	354,0	+ 0,1
H_2SO_4	51,6	Cd 353,0	51,6	354,0	± 0,0
HNO_3	55,3	Al 396,8	55,6	—	+ 0,3
HNO_3	66,4	Al 198,4	66,1	—	— 0,3
HNO_3	47,9	As 375,0	47,5	—	— 0,4
HNO_3	44,3	As 250,0	44,1	—	— 0,2
HNO_3	51,6	Ba 510,0			
		+ Sr 107,0	51,6	—	± 0,0
HNO_3	47,9	Ca 402,4			
		+ Mg 204,0	47,7	—	— 0,2
HNO_3	51,6	Zn 233,0			
		+ Ni 298,5	51,9	—	+ 0,3

gravimetrischen Fällungsmethoden als nicht störend. So läßt sich in ihrer Gegewart ohne weiteres Nickel mit Dimethylglyoxim ausfällen. Ebenso sind mit 8-Oxychinolin die Metalle Kupfer, Magnesium, Zink und Aluminium, und als Phosphate die Metalle Mangan, Cadmium, Zink und Magnesium ohne Störung zu bestimmen. Auch die Sulfatfällung von Barium und Strontium wird durch Arsanilsäure nicht gestört, zumindest nicht in größerem Ausmaß als durch die Anwesenheit anderer Ionen.

Die Bestimmung von Wismut in Gegenwart von Arsen ist nur möglich, wenn dieses in der Form As^{3+} vorliegt und nicht mehr als die achtfache Menge des Wismut ausmacht. Bei größeren Mengen ist Umfällung des

Niederschlages nötig, da sonst Fehler auftreten. Die Bestimmung in Gegenwart von Arsenat, Molybdat und Wolframat ist nicht möglich, da die betreffenden Wismutsalze bereits vor der Fällung des Wismutarsanilates ausfallen.

Zusammenfassung

Es werden die Ergebnisse von Abtrennungen des Wismuts von den Metallen Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Blei, Silber, Cadmium, Calcium, Strontium und Barium mittels Arsanilsäure mitgeteilt. Eine Abtrennung des Wismuts von Arsen ist nur bedingt und von Eisen(III), Quecksilber, Molybdat und Wolframat überhaupt nicht möglich.

Literatur

[1] Musil, A., u. R. Pietsch: diese Z. **144**, 347 (1955). — [2] Pietsch, R.: Mikrochim. Acta, **1955**, 954. — [3] Pietsch, R.: Mikrochim. Acta, **1955**, 859.

Dr. Reinhold Pietsch, Graz-Gösting, Ruinenweg 8

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien

Literatur. Remsen-Reihlen-Rienäcker: *Einleitung in das Studium der Chemie.* 18. Auflage, durchgesehen und ergänzt von G. Rienäcker und H. Bremer. XV, 406 Seiten mit 63 Abbildungen und 5 Tafeln. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1955. Preis geb. 13,— DM.

Remsens „Einleitung" wurde in der 15. Auflage von H. Reihlen weitgehend umgearbeitet[1]; Rienäcker und Bremer konnten sich deshalb bei Fertigstellung der jetzigen Auflage auf eine gründliche Durchsicht beschränken. Bindestrichformeln der anorganischen Verbindungen, die Reihlen noch teilweise beibehalten hatte, sind restlos beseitigt und durch die jetzt gültigen Formeln ersetzt. Die Abschnitte über die Wertigkeit sind neu geschrieben, auch in den Abschnitten über Radioaktivität, Kernchemie usw. finden sich textliche Neufassungen. Damit ist die viel benutzte und beliebte Einführung in das Chemiestudium unter Beibehaltung der ihr von Remsen gegebenen Grundtendenz wieder auf den neuesten Stand der Wissenschaft gebracht.

G. Jander und H. Wendt: *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie (mit Ausnahme der quantitativen Analyse).* 2. Aufl. XII, 350 Seiten mit 38 Abbildungen und einer mehrfarbigen Spektraltafel. Verlag S. Hirzel, Stuttgart 1954. Preis Gzlwd 16,50 DM.

Die zweite Auflage des „Lehrbuches"[2] läßt die alten Strichformeln fallen und ist der Entwicklung entsprechend ganz auf elektronentheoretischer Grundlage

[1] Vgl. diese Z. **131**, 431 (1950).

[2] Besprechung der 1. Aufl. vgl. diese Z. **136**, 350 (1951).

aufgebaut. Gegenüber der ersten Auflage sind im Trennungsgang der Anionen einige Änderungen vorgenommen worden. Der Leser findet jetzt sowohl die Trennung der Kationen als auch die der Anionen in übersichtlichen Tabellen zusammengefaßt. — Das Buch wird auch in der 2. Auflage neue Freunde unter den Fachkollegen und Studierenden finden. A. KURTENACKER

U. STILLE: *Messen und Rechnen in der Physik.* DIN A 4. VIII, 416 Seiten mit 6 Abb., 54 Tabellen und 35 Tafeln. Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1955. Preis Ganzleinen 54,— DM.

Der Verf. beschreibt in ausgezeichneter Weise die in der praktischen Physik benötigten Meßgrößen und Maßeinheiten, welche er außerdem einer kritischen Betrachtung unterzieht. Sorgfältig angelegte Tabellen und Tafeln ermöglichen dem Benutzer dieses Werkes eine sehr genaue Auswertung seiner Ergebnisse.

Das Buch ist daher dem praktisch tätigen Physiker wie auch dem Physikochemiker wärmstens zu empfehlen.

K. BECHERT und C. GERTHSEN: *Atomphysik. Allgemeine Grundlagen.* 1. und 2. Teil. Bd. I und II. (Slg. Göschen, Bd. 1009 und 1033.) 3., umgearbeitete Auflage. 124 und 112 Seiten mit 55 bzw. 48 Abb. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1955. Preis geh. je 2,40 DM.

Zum besseren Verständnis der bereits früher[1] erschienenen Bände III und IV über Atomphysik dienen die jetzt herausgebrachten Bände I und II. Dadurch werden besonders dem Physikochemiker die teils abstrakten Gedankengänge in der Atomphysik näher gebracht. O. FUCHS

H. KÖHLE: *ABC des Chemielaboranten.* Vierte ergänzte Auflage. VIII, 291 Seiten mit 95 Abbildungen. Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart 1955. Preis geh. 14,40 DM, Ganzleinen 16,80 DM.

Die vorhergehenden Auflagen des Werkes erschienen unter dem Titel „ABC des Chemielaborwerkers“[2]. Da aber der Ausbildungsgang zum Chemielaboranten heute im Vordergrund steht, wendet sich das vorliegende Werk unmittelbar an den Laboranten. Von diesem wird an theoretischem Wissen mehr gefordert als von dem Laborwerker, demgemäß ist das Buch in den theoretischen Abschnitten erweitert worden. Auch in anderen Hinsichten (Reaktionsgleichungen) hat eine gewisse Ergänzung stattgefunden, ohne daß dabei die Gesamteinteilung (alphabetische Anordnung der Abschnitte usw.), geändert werden mußte. Wie früher dem Chemielaborwerker[2], kann das Buch jetzt auch dem Chemielaboranten bestens empfohlen werden.

J.-A. GAUTIER: *Mises au point de Chimie Analytique pure et appliquée et d'Analyse Bromatologique.* Dritte Serie. 192 Seiten mit 48 Abbildungen. Verlag Masson & Co., Paris 1955. Preis 1900,— fr.

Die vorliegende dritte Vortragsserie[3] umfaßt folgende Beiträge: D. BERTRAND: *Die Spurenelemente der Nahrungsmittel und ihre Rolle in der Ernährung* (Besprechung der Wirkung der „Oligo-Elemente“ nach GABRIEL BERTRAND an Hand von Beispielen, 15 Seiten); H. GUÉRIN, *Analyse der Gase in den modernen analytischen Laboratorien* (Neuere Methoden der Gasanalyse durch Absorption, fraktionierte Destillation, Verfahren ohne Trennung, Mikrogasanalyse, 25 Seiten); E. LEDERER: *Letzte Errungenschaften in der Chromatographie* (Fortschreitende Elution [gradient

[1] Vgl. diese Z. **143**, 433 (1954).

[2] Vgl. diese Z. **124**, 138 (1942); **127**, 66 (1944).

[3] Erste und zweite Serie, vgl. diese Z. **141**, 118 (1954); **144**, 278 (1955).

elution analysis], spezifische Absorbentien, sekundäre Reaktionen, Ionenaustauschchromatographie, Verteilungschromatographie auf Säulen, Flüssig-Gas-Chromatographie, Papierchromatographie, 23 Seiten); F. Pellerin: *Einige praktische Anwendungen der Acidimetrie in nichtwäßrigen Lösungen* (es werden besonders Anwendungsmöglichkeiten in der organischen funktionellen Analyse behandelt; 18 Seiten); J. Pien: *Fettbestimmung in der Milch* (eingehende Besprechung der verschiedenen gravimetrischen und volumetrischen Bestimmungsmethoden, 48 Seiten); R. Pottier: *Dokumentation in der analytischen Chemie, Problem der bibliographischen Lösungen* (nach ausführlicher Besprechung der Sammelwerke mit Literaturzusammenstellungen, der großen Handbücher und referierenden Zeitschriften werden für zahlreiche alphabetisch geordnete Stichwörter kurz zusammengefaßte bibliographische Hinweise gegeben, 58 Seiten). A. Kurtenacker

Spektrochemische Analyse von nichtleitenden Stoffen. Nach J. Beintema und J. Kroonen[1] ist der Gleichstrombogen eine gute Lichtquelle für die spektrochemische Analyse von Nichtleitern, wenn man die Bedingungen so wählt, daß die fraktionierte Verflüchtigung der Probe unterdrückt und die Temperatur in der Bogensäule konstant gehalten wird. Zur Fixierung der Temperatur wurde ein spektrographischer Puffer zugesetzt. Ein spektrographischer Puffer ist umso wirkungsvoller, je niedriger das Ionisationspotential seines Metallatoms ist. Daher wurde ein Alkalisalz, in der Regel Lithiumcarbonat, verwandt. Die Fraktionierungserscheinungen wurden durch einen großen Überschuß von Graphit weitgehend unterdrückt. Im allgemeinen wurde 1 Teil der Probe mit 4 Teilen Lithiumcarbonat und 20 Teilen Graphit vermischt. Die Mischung wird in Graphitelektroden von spezieller Form (Wand der Elektrodenbohrung so dünn wie möglich, Gegenelektrode mit kleinem Durchmesser [2 mm]) eingefüllt und mit Graphitpulver bedeckt. Die Genauigkeit des Analysenverfahrens liegt im allgemeinen unter 10%.

K. Pfeilsticker[2] führte eine *Verbesserung des spektrochemischen Nachweises der Nichtmetalle mit dem Niederspannungsfunken* durch. Die Nachweisempfindlichkeit wurde besonders durch Herabsetzung der Selbstinduktion gesteigert. Ferner wurden apparative Anordnungen verbessert. *Schwefel* und *Halogene* (*außer Fluor*), können bis zu Mengen unter 1 μg herab nachgewiesen werden, die *Fluor*linien werden bei 10 μg sichtbar. Der *Argon*gehalt der Luft ist leicht nachzuweisen. Schwefel kann in schwefelgeschädigten Edelmetallen und in Stahlproben bis zu einem Gehalt von 0,02% und darunter nachgewiesen werden. Die *Bestimmung des Wasserstoffs in Metallen* ist grundsätzlich möglich. Zwecks Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen. H.-F. Kurandt

Flammenphotometrie. Gy. Gergely und F. P. Váradi[3] stellten aus einfachen Geräten *ein hochempfindliches Flammenphotometer* zusammen. Das Licht einer Knallgasflamme fällt durch eine Kondensorlinse auf den Spalt eines Glasprismen-Monochromators mit Wellenlängetrommel und wird von einer Multiplierzelle aufgenommen. Um den Dunkelstrom der Multiplierzelle auszuschließen, ist vor dem Spalt des Monochromators eine rotierende gezahnte Scheibe angebracht, wodurch ein aussetzender Lichtstrahl in den Monochromator gelangt. Die Spannung des Multipliers mißt ein Röhrenvoltmeter. Der am Arbeitswiderstand des Multipliers auftretende Spannungsabfall ist der Intensität des am Austrittsspalt erscheinenden

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 345—357. Koninkl./Shell-Labor. Amsterdam.
[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 358—375. Chem. Unters.-Amt Stuttgart.
[3] Magyar. Kémiai Folyóirat **61**, 182—189 (1955). [Ungarisch, mit engl. Zus.fass.] Forsch. Inst. f. Fernmeldedienst, Budapest.

Lichtes proportional, der Proportionalitätsfaktor ist jedoch von der Wellenlänge abhängig. Die Änderung dieses Faktors wird bei der Auswertung der Intensitätsmessungen durch Vergleich mit einer kalibrierten Standardglühlampe in Betracht gezogen. Bei der *Calcium-, Strontium- und Barium-Bestimmung* bewährte sich die RCA 931-A-Zelle, bei der *Kalium-Bestimmung* die Röhre Typ RCA 1-P-22. Der Apparat wird zur *Schnellanalyse von Oxydkathoden* und zur *Kaliumbestimmung im Kaliwasserglas* bei der Fluorescenzschichtbereitung mit Vorteil verwendet. Die Arbeitsbedingungen und Genauigkeit bei der Untersuchung sehr geringer Substanzmengen sind ausführlich beschrieben. J. Plank

Bei der Flammenphotometrie wird die gelöste Substanz gemeinhin mit Druckluft in einem Zerstäuber versprüht und der Flamme zugeführt. H. Straubel[1] berichtet in der vorliegenden Arbeit über einen *elektrostatischen Zerstäuber*. Zwischen zwei Elektroden, von denen die eine ein dicht an der Düse eingeschmolzenes Platindrähtchen ist, das Kontakt mit der Flüssigkeit gibt, und die zweite in einiger Entfernung ringförmig um die Düse angeordnet ist, wird eine Spannung von etwa 10 kV angelegt. Das auftretende inhomogene elektrische Feld an der Düse reißt die Flüssigkeit aus der Capillare heraus und zerstäubt sie. Mit ε als Dielektrizitätskonstante, σ als Oberflächenspannung und μ als dem permanenten Dipolmoment findet der Autor beim Vergleich verschiedener Substanzen empirisch folgenden Zusammenhang: Zeit/ml $= \varepsilon \cdot \sigma/\mu$. In den Fällen, wo die Flüssigkeit kein permanentes Dipolmoment besitzt, genügen gegebenenfalls 10—30% Isopropylalkohol als Zusatz, um trotzdem eine Zerstäubung zu erzielen. Die Kurve der Spannungsabhängigkeit der in der Zeiteinheit zerstäubten Menge durchläuft bei etwa 8 kV ein Maximum, so daß hier Spannungsschwankungen von $\pm$ 200 V keine wesentlichen Störungen verursachen. Eine Verkleinerung der Tropfen wurde durch zwei zusätzlich im Gefäß untergebrachte Kondensatorplatten bewirkt, an denen eine Wechselspannung liegt. Auf ihrem Weg zur Flamme müssen die Flüssigkeitsteilchen dieses Wechselfeld passieren, werden dort zu Schwingungen angeregt und benötigen somit längere Zeit bis sie in die Flamme gelangen. Während dieser Zeit können die Tröpfchen nachträglich verdunsten, wenn mit untersättigter Luft gearbeitet wird. Der Verf. gibt an, daß die zerstäubte Flüssigkeit fast zu 100% in die Flamme geführt wird. Zu einer Analyse werden nur geringe Flüssigkeitsmengen benötigt (z. B. für 10 mg Natrium/l genügt eine Menge von 7—8 μl/min). F. Rosendahl

W. G. Schrenk und B. L. Glendening[2] stellen Untersuchungen an über die *Leistungsfähigkeit von Interferenzfiltern in einem einfachen Flammenphotometer* bei der Bestimmung von Natrium und Kalium in Pflanzenaschen. Sie vergleichen die mit den Interferenzfiltern erzielten Ergebnisse mit denjenigen, die sie entweder flammenphotometrisch mit Hilfe von Monochromatoren oder nach naßchemischem Standardverfahren erzielten. Zur Isolierung der Kalium- und Natriumstrahlung wurden einerseits Interferenzfilter mit den Schwerpunkten $\lambda_{max} = 768$ mμ und $\lambda_{max} = 589$ mμ, andererseits ein großer Littrow-Spektrograph[3] (Bausch & Lomb) bzw. das Beckman-Spektralphotometer DU benutzt, letzteres in Verbindung mit dem Beckman-Flammenzusatz Modell 9200. Beim Filterphotometer und beim Littrow-Spektrographen geschah die Anregung in einem Beckman-Flammenzusatz Modell 10300. Dabei wurde die Versprühgeschwindigkeit durch geeignete

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 329—335. Univ. Jena.

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1031—1033 (1955). Kansas Agric. Experiment Station, Manhattan, Kans. (USA).

[3] Schrenk, W. G., und F. M. Smith: Analyt. Chemistry **22**, 1023 (1950); vgl. diese Z. **133**, 201 (1951).

Luft-, Brenngas- und Sauerstoffdrucke auf 0,203 g Lösung/min geregelt. Bei der Aufstellung der Eichkurven wurden die bekannten Störungen durch Calcium und Magnesium berücksichtigt. Die gravimetrischen Bestimmungen des Kaliums als Kaliumhexachloroplatinat(IV) ergaben bei kleinen Kaliumgehalten ($\sim$ 0,35%) gute Übereinstimmung mit flammenphotometrischen Messungen, während bei größeren Konzentrationen (1,1—1,7%) die Gravimetrie höhere Werte liefert. Gute Übereinstimmung wurde auch beim Vergleich zweier flammenphotometrischer Verfahren gefunden: Aus je 29 bzw. 32 Messungen wurden bei Gehalten von 0,56% Na bzw. 1,16% K mit Interferenzfiltern und mit dem Littrow-Spektrographen Standardabweichungen von 0,08% Na bzw. 0,16% K ermittelt. Die Standardabweichungen des Filtergerätes für die Natrium- bzw. Kaliumbestimmung wurde aus je 16 Messungen zu S = 1,90% bzw. 2,24% berechnet. H. Specker

J. Dorche, M. Rollet und C. Costet[1,2] berichten über die Anwendung der Flammenphotometrie zur *Analyse von Arzneimitteln*. Für die Untersuchungen diente das Spektrophotometer mit Acetylen-Sauerstoffflamme nach Jobin und Yvon, das dem bekannten Beckman-Apparat ähnelt. Die Versuche erstrecken sich auf 18 Metalle, von denen aber 4, nämlich Zn, Hg, Al und Bi nicht bestimmbar sind. Für die restlichen 14 Elemente, nämlich Ba, B, Ca, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Pb, K, Ag, Na, Sr werden die Erfassungsgrenzen bei den gewählten Wellenlängen und Spaltöffnungen angegeben, sowie die Korrekturwerte für den Untergrund. Nach allgemeinen Erläuterungen der Grundlagen der Flammenphotometrie wird in der 2. Mitteilung[2] die *Bestimmung der Alkalimetalle* in den Arzneimitteln behandelt. Bei den Wellenlängen Li 671 mμ, Na 589 mμ, K 768 mμ besteht für Li und K streng lineare Beziehung zwischen Emission und Konzentration der Lösung, bei Na ist die Kurve etwas gekrümmt. Die verschiedenen, meist bekannten Störungen der Alkalimetallbestimmung werden nochmals untersucht. Das mit dem Metall-Ion verbundene Anion hat keinen Einfluß auf die Emission, auch wenn es sich um das Phosphat-, Hypophosphit- oder Sulfat-Ion handelt. Die freien Säuren (HCl, H_2SO_4) erniedrigen die Emission der Alkalimetalle etwas. Phosphorsäure in 1 n Konzentration, ferner Essig- und Oxalsäure verstärken sie; Borsäure erniedrigt besonders die K-Emission. Organische Stoffe (Äthanol, Aceton, Glycerin, Saccharose) wirkend verstärkend, $CHCl_3$ etwas erniedrigend. Für die gegenseitige Beeinflussung der Alkalimetalle werden die bekannten Befunde im wesentlichen bestätigt. Die Erdalkalimetalle verstärken die Emission von Li und Na entsprechend ihrer eigenen Emission bei den betreffenden Wellenlängen, bei K geht die Verstärkung über die Eigenemission der Erdalkalimetalle hinaus. Weitere Metalle haben einen geringen Einfluß. Um die verschiedenen Störungen bei der Untersuchung von Arzneimitteln auszuschließen, empfehlen die Verff. die Anwendung von Eichlösungen, die sowohl die störenden Stoffe als auch das zu bestimmende Element in ähnlichen Konzentrationen enthalten wie die zu untersuchende Probe. In der Praxis ist dazu meist nur eine kleine Zahl von Eichlösungen erforderlich.

A. Kurtenacker

Mikroabsorptionsanalyse. W. Hoppe[3] berichtet über eine Apparatur zur Mikroabsorptionsanalyse. Der Austrittsspalt eines Monochromators wird durch ein Mikroskopobjektiv in das zu untersuchende Objekt abgebildet. Ein zweites Mikroskopobjektiv bildet dann das Objekt in eine weitere Blende ab, die ebenso groß ist, wie das Bild des Monochromatorspaltes an dieser Stelle. Die Intensitäten werden

[1] Ann. pharmac. franç. **13**, 283—287 (1955).
[2] Ann. pharmac. franç. **13**, 288—297 (1955).
[3] Experientia (Basel) **11**, 281—282 (1955). Univ. Bern und T. H. München.

mit einem Multiplier mit anschließendem Gleichstromverstärker gemessen. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß die beiden Mikroskopobjektive zusammen mit der zweiten Blende als Linsenmonochromator wirken, so daß dieselben Ergebnisse erzielt werden, wie mit einem Doppelmonochromator. Der Verf. gibt an, mit dieser Apparatur Extinktionen größer als 2 messen zu können. H. SPECKER

Röntgenstrahlenanalyse. L. S. BIRKS und E. J. BROOKS[1] haben einen einfachen Spektrographen konstruiert, der die *Röntgenspektra* auf einen photographischen Film aufnimmt. Dabei wird eine gewöhnliche Röntgenstrahlenstreuapparatur verwendet in weitgehend ähnlicher Weise wie die Kameras für Aufnahmen von Pulvern mit Belichtungszeit von 0,5—1 Std. Das Instrument gestattet Konzentrationen von 2% *Mangan in Eisen* und weniger als 0,5% *Mangan in Aluminium* nachzuweisen. Eine Standard-Wolfram-Röntgenröhre wird mit 50 kV und 20 Milliamp. betrieben. Die Filme werden nach der Aufnahme zweckmäßig vergrößert. Für Elemente unter der Ordnungszahl 22 wird statt Lithiumfluorid Ammoniumdihydrogenphosphat benützt. So ist es möglich Silicium bis Chrom mit den Ordnungszahlen 14—24 zu bestimmen. Elemente unter der Ordnungszahl 14 können auch so nicht ausreichend analysiert werden. Es werden Beispiele von *Analysen der Nickel- und Chromgehalte von Chromnickelstählen* mitgeteilt, welche zeigen, daß man mit dieser Methode ohne große Kosten qualitative und auch halbquantitative Analysen ausführen kann, ohne daß man einen GEIGER-Zähler benötigt.

F. REGLER[2] beschreibt nach einführenden Bemerkungen über den heutigen *Stand der Fluorescenzspektroskopie mit Röntgenstrahlen* eine neue *Fluorescenz-Röntgenlupe*, welche nach dem Prinzip der Lochkamera arbeitet. Die Bilder selbst können schon auf diesem Wege eine gewisse Vergrößerung erhalten und eignen sich außerdem sehr gut zur optischen Nachvergrößerung. Zur Anregung der Fluorescenzstrahlung ist sowohl Bremsstrahlung als auch charakteristische Strahlung verwendbar. Liegt beispielsweise ein Körper vor, dessen einzelne Teile aus verschiedenen Elementen bestehen, so ist es möglich, die einzelnen Bestandteile zu verschieden intensiver Fluorescenzstrahlung anzuregen. Es ist so möglich, in Substanzproben Einschlüsse zu lokalisieren, z. B. in eisenhaltigem Quarz oder auch in eisengetonten Diapositiven die Lokalisierung des Eisens festzustellen.

J. EISENBRAND

Bei einem *Röntgenspektrometer mit gebogenem Kristall* liegen der Eintrittsspalt, der Kristall und der Empfänger auf einem Brennkreis. Die fokussierende Wirkung des gebogenen Kristalls erhöht einmal das Auflösungsvermögen und zum anderen bringt sie eine Intensitätssteigerung, die das Instrument besonders zur Mikroanalyse geeignet macht. Nach einer kurzen Beschreibung des Aufbaues und der Arbeitsweise gehen L. S. BIRKS und E. J. BROOKS[3] besonders auf die Verwendungsmöglichkeit zur Mikroanalyse ein, bei der der Eintrittsspalt durch eine mit der Substanz gefüllte Capillare ersetzt wird. An Hand einer Analyse von Eisen und Mangan in Aluminium führen die Autoren einen Vergleich zwischen dem beschriebenen fokussierenden und einem gewöhnlichen Röntgenspektrometer durch. Mit dem fokussierenden Spektrometer erhalten sie bei einer Aluminiumprobe von 1 mg (d. h. weniger als je 10 μg Eisen und Mangan) ungefähr gleiche Intensität, Halbwertsbreite und gleiches Verhältnis Linie zu Untergrund wie mit einem

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1147—1149 (1955). U.S. Naval Res. Lab., Washington 25.
[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 671—683. Techn. Hochschule Wien.
[3] Analyt. Chemistry **27**, 437—440 (1955).

gewöhnlichen Spektrometer bei einer Probenmenge von mehreren Gramm. Weiter wird über eine *Mikroanalyse von Niob, Hafnium, Tantal, Thorium und Uran in Eisen* berichtet, wobei die Gehalte ungefähr je einige ppm. betragen. Hierzu wurden die betreffenden Elemente aus 10 g Eisen abgetrennt. Nach der Extraktion wurde Thallium als interner Standard zugegeben. Als Standardabweichung für die Messung ist 13—19% angegeben. Die Nachweisgrenze liegt für die gesamten Elemente bei 1 μg. — Zum Schluß wird noch eine Apparatur beschrieben, mit der gleichzeitig mehrere Elemente bestimmt wurden. Für jedes Element ist dabei ein gebogener Kristall und ein Empfänger auf dem entsprechenden Brennkreis montiert. Es werden Eichkurven angegeben für die Bestimmung von *Chrom, Nickel und Molybdän in Stahl*, die mit diesem Spektrometer gewonnen wurden. F. Rosendahl

Die Röntgenspektralanalyse von Spurenelementen nach vorangegangener Anreicherung an Ionenaustauschmembranen beschreiben W. T. Grubb und P. D. Zemany[1]. Das Verfahren beruht darauf, daß ein 1 cm²-Stück einer Ionenaustauschmembran (z. B. Amberplex C-1-Kationenmembran; Hersteller Rohm & Haas, Co., Philadelphia) in der Säureform in die Analysenlösung (100 ml bis 1 l) eingebracht und mit dieser längere Zeit durch Rühren in innige Berührung gebracht wird. Die dabei an der Membran adsorbierten Ionen lassen sich mit Hilfe der Röntgenpunktspektroskopie von H. G. Pfeiffer und P. D. Zemany[2] quantitativ erfassen. Es ist möglich, bestimmte Ionen dadurch in Lösung zu halten, daß man sie komplex bindet (etwa mit Komplexon). Das Verfahren wird auf die *Bestimmung von Co, Zn, Mn und Fe* angewandt. Substanzmengen von 1—10 μg sind auf etwa 10% genau bestimmbar. F. Weigel

Massenspektrometer. F. P. Váradi und L. G. Sebestyén[3] beschreiben den Aufbau und Gebrauch des von ihnen konstruierten *Radiofrequenz-Massenspektrometers* zur qualitativen und quantitativen Analyse von Gasgemischen unter vermindertem Druck. Der Apparat besteht aus der Spektrometerröhre, Spannungsstabilisatoren, Oscillator und Ionenstrommesser. Die Spektrometerröhre enthält eine Glühkathode, vor dieser sind zwei positiv geladene und die negativ geladenen Analysengitter (10 Stück) eingebaut. Der Gasstrom streicht durch das positiv geladene Gitterpaar, welches den Elektronenstrom der Glühkathode beschleunigt. Die infolge Stoßwirkung gebildeten positiven Ionen entzieht das erste negativ geladene Gitter der Analysengitterreihe. Die Analysengitter sind mit derselben Gleichspannung geladen, dabei ist jedem zweiten eine gleiche Radiofrequenz angelegt. Hinter dieser Gitterreihe sind zwei positiv geladene Bremsgitter mit entsprechender Spannung eingebaut, welche aus dem Radiofrequenzraum nur die Ionen größter Energie durchlassen; diese werden von dem negativ geladenem Kollektor aufgenommen. Die Wolfram-Glühkathode ausgenommen sind alle Metallteile aus Nickel gefertigt und vergoldet. Laut der abgeleiteten Gleichung

$$M = K_0 \frac{V_0}{f^2}$$

(M = Massenzahl des Gases, V_0 = ionenbeschleunigende Spannung, f = Änderung der Frequenz, K_0 = Röhrenkonstante) wäre die Änderung der Spannung bequemer, doch ermöglicht die Änderung der Frequenz bei der Analyse die Umfassung eines größeren Massengebietes. Es wird daher während der

[1] Nature (London) **176**, 221 (1955). General Electric Res. Lab., Schenectady, N. Y. (USA).

[2] Nature (London) **174**, 397 (1954).

[3] Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 176—182 (1955). [Ungarisch mit engl. Zus.fass.] Forsch. Inst. f. Fernmeldedienst, Budapest.

Durchströmens des Gases bei konstanter Gleichspannung die zugehörige Frequenz gemessen. Die Eichung des Gerätes erfolgt mit einem Gas bekannter Massenzahl, bei unbekannten Gasen ergibt sich aus der veränderten Frequenz die Massenzahl der Komponenten des Gasgemisches. In dem untersuchten Meßgebiet ändert sich der Druck des Gases mit dem durch das Gas verursachten Ionenstrom linear, somit ist auch die quantitative Analyse durchführbar. Die Genauigkeit erreicht $\pm$ 2%. Das Gerät ist besonders zur Bestimmung der Entgasung von Metallen bei der Erzeugung von Elektronenröhren vorteilhaft verwendbar. J. Plank

Radiochemische Analyse. S. A. Reynolds[1] gibt einen zusammenfassenden Bericht über analytische Anwendungen der Radiochemie. Im Anschluß an eine kurze Einleitung werden die folgenden Punkte im einzelnen beschrieben: 1. Meßmethoden für radioaktive Stoffe (GM-Zähler, Proportionalzähler, Scintillationszähler, Geometriefaktor, Auswertung von Zerfallskurven, Kernspektrometrie). 2. Chemische Abtrennverfahren (Chemie kleiner Konzentrationen, Trägermethoden, qualitative und quantitative Analyse radioaktiver Stoffe). 3. Anwendungen der analytischen Radiochemie. Im Abschnitt 2 über chemische Abtrennverfahren werden 3 spezielle Trennungsgänge beschrieben, die bisher nur an schlecht zugänglichen Stellen[2, 3] publiziert waren:

a) Analyse von Radionatrium[2]

Probe: Na, K, Cu, Fe, Sr als Träger zugeben, auf 0,3 n HCl einstellen, H_2S einleiten, abzentrifugieren.

Niederschlag Cu-Gruppe verwerfen	Lösung: Ammoniakalisch machen, weiter H_2S einleiten, zentrifugieren					
	Niederschlag NH_3- und $(NH_4)_2S$-Gruppe verwerfen	Lösung: H_2S verkochen, Ba^{2+} u. SO_4^{2-} zugeben, zentrifug.				
		Niederschlag S + Ba-Aktivitäten verwerfen	Lösung: NH_3-Lösung u. $(NH_4)_2CO_3$ zugeben, zentrifugieren			
			Niederschlag $SrCO_3$ verwerfen	Lösung: Eindampfen, verglühen, Rückstand in Wasser lösen, Zn-Acetat u. Uranylacetat zugeben, digerieren		
				Lösung: K, Anionen verwerfen	Niederschlag: $NaZn(UO_2)_3 \cdot (CH_3CO_2)_9 \cdot 9H_2O$ m. n-butylalkoholischer Salzsäure digerieren	
					Lösung: verwerfen (U-Rückstände)	Niederschlag: NaCl, auswaschen trocknen, wägen, zählen

[1] Record Chem. Progr. **16**, 99—119 (1955). Analytical Chemistry Div., Oak Ridge Nat. Lab. (ORNL), Oak Ridge, Tenn. (USA).

[2] Leddicotte, G. W., and S. A. Reynolds: Report ORNL-1623 (1953) unveröffentlicht.

[3] Coryell, C. D., and N. Sugarman: Radiochemical Studies. The fission products NNES-Div. IV, Vol. 9. McGraw Hill, New York 1951.

b) Analyse von Radiojod (L. E. GLENDENIN und R. P. METCALF[1], S. 1625ff.).

Probe: KJ als Träger zugeben, Na_2CO_3 und NaOH hinzufügen, mit NaClO oxydieren, mit HNO_3 ansäuern. Nach Reduktion mit $NH_2OH \cdot HCl$ mit CCl_4 extrahieren, Phasen trennen

wäßrige Phase verwerfen	CCl_4-Phase: Mit verdünnter wäßriger $NaHSO_3$-Lösung schütteln, Phasen trennen		
	CCl_4-Phase verwerfen	Wäßrige Phase: Mit HNO_3 ansäuern, mit $NaNO_2$ oxydieren, mit CCl_4 extrahieren	
		wäßrige Phase verwerfen	CCl_4-Phase: Mit verdünnter wäßriger $NaHSO_3$-Lösung ausschütteln, CCl_4-Phase verwerfen, mit HNO_3 ansäuern, J als AgJ ausfällen, abfiltrieren, auswaschen, trocknen, wägen und messen

c) Analyse von Radioruthenium (L. E. GLENDENIN[1], S. 1549ff.).

Probe: Ruthenium und Jod als Träger zugeben, $NaBiO_3$, H_3PO_4 und $HClO_4$ zufügen, in 6 m Natronlauge abdestillieren.

Rückstand verwerfen	Destillat: Äthanol zufügen, kochen, abzentrifugieren, auswaschen		
	Lösung: (Tc-haltig) verwerfen	Niederschlag: Ru-Oxyd in HCl lösen, mit Mg-Pulver kochen, abfiltrieren	
		Lösung: verwerfen	Niederschlag: Ruthenmetall: Trocknen, wägen, messen

F. WEIGEL

Capillarphotometer. G. GORBACH[2] hat sein früher[3] beschriebenes Capillarphotometer verbessert. Das 100 mm lange Capillarrohr K (3 mm Lumen) wird aus einer dicken Capillare angefertigt, die nach dem Muster der Polarimeterrohre mit Schraubenverschlüssen und geschliffenen Enden und Glasfenstern verschlossen wird. Zum Füllen dient eine dünne Capillare mit trichterförmiger Erweiterung, die

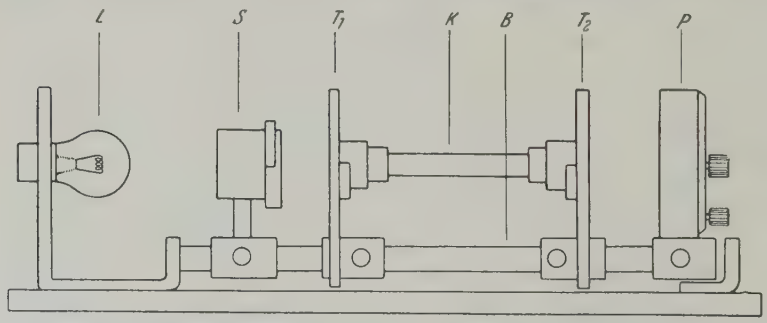


Abb. 1. Schema des Capillarphotometers nach GORBACH. L Lichtquelle. B optische Bank, S Sammellinse mit Filterhalter. T_1 und T_2 Küvettenträger, K Küvette, P Selenphotozelle

[1] CORYELL, C. D., and N. SUGARMAN: Radiochemical Studies. The fission products NNES-Div. IV, Vol. 9. McGraw Hill, New York 1951.

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 879—881. Techn. Hochschule Graz.

[3] GORBACH, G.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **39**, 204 (1952); vgl. diese Z. **138**, 115 (1953).

in das stehende, unten verschlossene Photometerrohr eingeführt wird. Der Aufbau des Photometers ergibt sich aus Abb. 1. Das Gerät besitzt eine etwa fünffach höhere Empfindlichkeit als das Mikrophotometer von P. KRUMHOLZ[1]. Die Meßgenauigkeit ist etwa $\pm 1\%$. H. KURTENACKER

Ein automatisch registrierendes Photometer zu Serienmessungen, z. B. Steigerung der Farbintensität, Vergrößerung einer Trübung u. ä. beschreiben K. MARHA und L. JENŠOVSKÝ[2]. Der Apparat besteht aus einer Zahl von Küvetten, in die die Probeflüssigkeiten gefüllt werden. Die Küvetten stehen auf einem Tisch der sich mit konstanter Geschwindigkeit dreht und werden zwischen einer Lichtquelle und Photozelle hindurchgeführt. Die Registrierung kann einzeln erfolgen oder auf einer synchron laufenden Trommel aufgenommen werden. Die Verff. verwenden das Instrument zum Beobachten des Bakterienwachstums durch Messung der Trübung. H. KURTENACKER

Vergleichsmessungen mit verschiedenen Colorimetern und Photometern hat H. POHL durchgeführt[3]. Zur Untersuchung gelangten das Elektro-Photometer Elko II, das Spektralphotometer M 4 und das Wechsellicht-Photometer von Zeiss, Oberkochen; das ENGEL-Colorimeter von Kipp und Zonen, Delft; das EPPENDORF-Photometer von Netheler und Hinz, Hamburg; das photoelektrische Kompensations-Photometer von Leitz, Wetzlar; das Rapid-Colorimeter nach FUHRMANN von Hartmann u. Braun, Frankfurt a. M.; das Ultra-Photometer nach SIGRIST von Polymetron, Zürich; das Universal-Colorimeter nach Dr. B. LANGE, Mod. V u. VI, Berlin; das Universal-Absolut-Colorimeter UAK 1 von R. Riele, Berlin; das Unicam-Spektrophotometer SP 500 und SP 600, Cambridge; das Weka-Photozellen-Colorimeter nach HAVEMANN von W. Kauhausen, Berlin. In einer übersichtlichen Tabelle wurden zunächst die wichtigsten Eigenschaften der Geräte zusammengefaßt. Anschließend wurden Messungen mit anorganischen und organischen gefärbten Lösungen von steigender Konzentration aus Kaliumdichromat, Echtrot, Kupfersulfat und Chrom(III)-sulfat an den verschiedenen Geräten mit den beigegebenen Filtern gegen Wasser als Bezugswert von 3 verschiedenen Beobachtern durchgeführt. Jede Messung wurde von Jedem 10mal wiederholt und die Abweichung des Mittelwertes aus 30 Ablesungen als Substanzfehler in Prozenten der zu messenden Menge in 14 Tabellen zusammengestellt. Daneben wurden Messungen mit 8 verschiedenen neutralen Graugläsern von Schott u. Gen. ausgeführt und die mittleren Abweichungen der Meßwerte in Extinktionen in Tabellen wiedergegeben. Außerdem wurden Einzelheiten über den Aufbau und die Bedienungsweise für die verschiedenen Geräte gebracht. Die Arbeit gibt jedem, der sich mit der photometrischen Bestimmung von anorganischen und organischen Verbindungen beschäftigt, Hinweise für die Auswahl und die Beschaffung des zweckmäßigsten Gerätes. H. POHL

Quantitative Chemolumineszenzanalyse. A. A. PONOMARENKO[4] schlägt vor, die bisher nur zu qualitativen Zwecken verwendete Chemolumineszenz auch zu quantitativen Bestimmungen auszubauen. Er unterscheidet 5 Gruppen von Stoffen: 1. ein Hydrazid in alkal. Lösung; 2. oxydierende Stoffe; 3. Katalysatoren; 4. Inhibitoren oder Stoffe, die die Lumineszenz verstärken; 5. Stoffe, die

[1] Mikrochem. **20**, 227 (1936); vgl. diese Z. **115**, 348 (1938/39).

[2] Chem. Listy **49**, 926—928 (1955) [Tschechisch]. Inst. Arbeitshygiene und Berufskrankheiten, Prag.

[3] Chemiker-Ztg. **1955**, 401—407, 471—474, 551—556 u. 629—631. Bundesanst. mech. u. chem. Materialprüf., Berlin-Dahlem.

[4] Dokl. Akad. Nauk SSSR., N.S., **102**, 539—542 (1955) [Russisch]. Handelsökonom. Inst., Lwow (Lemberg).

mit Gruppe 4 reagieren. Ein einfacher Apparat, bestehend aus einem abschließbaren Trichter, einer Colorimeter-Küvette mit Rührer und Motor, einem Selen-Photoelement und einem empfindlichen Spiegelgalvanometer, dient zur Aufnahme der Eichkurven. Mit diesem Apparat wurden bestimmt: *Wasserstoffperoxyd* und — gesondert *Kupfer* — im System Luminol-H_2O_2-Kupferammoniak; ferner im System Luminol-NaOCl: *Natriumhypochlorit*; *Anilin* (Inhibitor); *Acetaldehyd*; *Glucose* (Verstärker). Nach diesem Verfahren kann man bestimmen: *Aldehyde, Mono- und Disaccharide, aromatische Amine, Phenole, Aminophenole* u. a. Die Abweichungen von den üblichen Verfahren betrugen 2—4%. Für verschiedene Temperaturen werden besondere Kennziffern eingeführt, für die Anilinbestimmung die Reaktionszeit vor der eigentlichen Bestimmung, bei welcher die Lösung der einen Substanz zum Gemisch der (beiden) anderen zugetropft wird.

A. v. Wilpert

Hochfrequenztitrimeter. Mit einem tragbaren und batteriebetriebenen Hochfrequenztitrimeter, das nach dem Prinzip von Jensen und Parrack arbeitet und dessen Bau im einzelnen beschrieben wird, haben J. P. Dowdall, D. V. Sinkinson und H. Stretch[1] vor allem *Fluoridtitrationen* ausgeführt. 0,025—0,013 n Fluoridlösungen in 0,013 n Essigsäurelösung werden mit Lanthanacetatlösung (8 g und 0,5—1,0 ml Eisessig im Liter) auf $\pm 1\%$ genau, verdünntere Lösungen mit etwas größerem Fehler titriert. Auch bei Gegenwart der gleichen bis doppelten Menge Chlorid sind die Knickpunkte der Titrationskurven noch gut auswertbar. Es werden auch einige acidimetrische und einige Fällungstitrationen, sowie die *Titration von Diphenylamin, 8-Oxychinolin, Chinoxalin und 3-(2-Oxyphenyl-)-3,4 dihydrochinoxalin* in Eisessig mit Überchlorsäure wiedergegeben.

N. Nakamura[2] hat ein *Hochfrequenztitrationsgerät* beschrieben, das auf dem Überlagerungsprinzip aufgebaut ist, bei dem aber die Differenzfrequenz direkt angezeigt wird. Empfindlichkeit und Genauigkeit des mit 2,2 MHz arbeitenden Geräts werden an acidimetrischen, komplexometrischen und an Fällungstitrationen in wäßriger und wasserfreier Lösung erörtert. Auch auf die Verwendbarkeit zu dekametrischen Messungen wird hingewiesen.

K. Cruse

Polarographie. Über neue Ergebnisse mit einem *elektronischen Polaroskop* (Fa. Křižik, Modell 150) hat J. Heyrovský[3] zusammenfassend berichtet und dabei insbesondere die Vorteile hervorgehoben, die dadurch entstehen, daß nicht mehr wie früher[4] dV/dt-i-Kurven, sondern mit dem neuen Gerät, dessen Prinzipschaltung angegeben ist, dV/dt-V-Kurven an der Tropfelektrode aufgenommen werden. Neben der qualitativen ist dann auch gleichzeitig die quantitative Analyse möglich. Hierzu müssen entweder die Flächen der Kurveneinschnitte ausgemessen werden, die in der Regel der Konzentration proportional sind, oder es wird nach dem Verfahren von R. Kalvoda u. J. Macků[5] titriert, indem gleichzeitig an zwei Tropfelektroden gearbeitet wird und an der Vergleichstropfelektrode die Konzentration in bekannter

---

[1] Analyst (London) **80**, 491—498 (1955). Ministry of Supply, Porton, Wilts.

[2] Jap. Analyst **4**, 345—349 (1955). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Takeda Pharmaceutical Industries Co.

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 600—609 (1955). Polarogr. Inst., Akad. Wiss., Prag.

[4] Heyrovský, J.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) 8, 283 (1953); vgl. diese Z. **141**, 435 (1954).

[5] Collect. czechosl. chem. Commun. **20**, 254 (1954); Chem. Listy **48**, 378 (1954); vgl. diese Z. **143**, 283 (1954).

Weise so lange verändert wird, bis beide gleichzeitig auf der Bildröhre abgebildeten Polarogramme sich völlig decken. Die Erörterung bisheriger Anwendungen umfaßt die *Bestimmung von Sulfonamiden, Lokalanaesthetica, Purinen, Alkaloiden, Pyridincarbonsäuren, Vitaminen, Antibiotica, Hormonen.* In Fällen, in denen das elektrolytische Reduktionsprodukt eines Stoffes in der Meßlösung für seine Analyse maßgebend ist, hat sich die strömende Elektrode als unzweckmäßig erwiesen, da sie das Reduktionsprodukt von der Elektrode mit fortreißt.

Über die Polarographie komplexer Verbindungen hat J. Koryta[1] zusammenfassend berichtet. Nach einem systematischen Überblick über die bei reversibler Oxydation bzw. Reduktion gültigen und anwendbaren Gleichungen, welche aus Diffusionsstrom und Stufenlage Komplexkonstanten zu bestimmen erlauben, wird auf Beispiele hingewiesen, die in neuerer Zeit bekannt geworden sind. Ausführlich werden Komplexreaktionen behandelt, an denen das Quecksilber der Tropfelektrode selbst mit beteiligt ist. Auch die polarographische Bestimmung der Umwandlungsgeschwindigkeit von Komplexen, der Austauschgeschwindigkeit von Ionen in Komplexen, ferner polarographische Messungen über die Kinetik solcher Umwandlungen sind erörtert.

E. D. Black und T. de Vries[2] haben gezeigt, daß in der *eutektischen Schmelze von Lithiumchlorid und Kaliumchlorid* bei Temperaturen zwischen 380 und 450° C an Platinmikroelektroden gut feststellbare Diffusionsstromstufen auftreten, wenn $NiCl_2$, $CoCl_2$, $PbCl_2$ oder Kaliumchromat in Konzentrationen von 10^{-4}—10^{-3} Mol-% darin aufgelöst sind. Als Anode wird dabei eine Platinspirale verwendet. Die Stufenhöhen sind der Konzentration proportional, und zwar auf 2% genau, wenn stets die gleiche Kathode verwendet wird, die aus eingeschmolzenem 0,2—0,5 mm starkem Platindraht besteht, der senkrecht abgeschliffen wird. Unterschiede der Kathodenoberfläche bewirken Fehler bis zu 10%. Die Stufenhöhen wachsen mit der Polarisierungsgeschwindigkeit zwischen 0,6 und 3,7 mV/sec mit einer nicht näher bestimmten Potenz an, sie sind an rotierenden Elektroden größer und streben einem Maximum zu, das bei einer Rührgeschwindigkeit über 500 U/min liegt. Aus der Temperaturabhängigkeit im angegebenen Temperaturbereich wird eine Aktivierungsenthalpie von —5,6 bzw. —4,3 kcal ermittelt, entsprechend 0,59 bzw. 0,45% Stufenänderung je Grad bei ruhender bzw. rotierender Elektrode, und gemessen für $NiCl_2$-Lösungen. Es werden Halbstufenpotentiale angegeben, die für 10fache Konzentration um 67 mV zu positiveren Potentialen verschoben werden, in guter Übereinstimmung mit der Theorie.

Zur Analyse von Lösungen, die zwei reduzierbare Substanzen enthalten, deren Reduktionspotentiale wie z. B. bei Gemischen von Blei- und Thalliumlösungen sehr benachbart liegen oder sogar zusammenfallen, und die sich daher polarographisch nicht analysieren lassen, hat L. Meites[3] folgendes interessante Verfahren abgeleitet: Da für den polarographisch im Gemisch gemessenen Diffusionsstrom (im vorliegenden Beispiel bei —0,7 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode) die Beziehung gilt: $i_d = I_{Tl} c_{Tl} + I_{Pb} c_{Pb}$ (I = Diffusionsstromkonstante in den reinen Lösungen bei den Konzentrationen c in Mol/l) ist eine Analyse möglich, wenn außer der polarographischen Bestimmung der Diffusionsstromkonstanten in den reinen Lösungen auch der Gesamtgehalt an reduzierbarer Substanz nach einem zweiten Verfahren, also z. B. coulometrisch ermittelt wird. Dann muß nämlich für die hierzu aufgewendete Strommenge gelten: $Q = V\,(n_{Tl}\, c_{Tl} + n_{Pb}\, c_{Pb})$, wenn V ml elektro-

[1] Chem. Techn. **7**, 464—470 (1955). Akad. d. Wiss., Prag.

[2] Analyt. Chemistry **27**, 906—909 (1955). Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1114—1116 (1955). Yale Univ., New Haven, Conn. (USA).

lysiert werden und n Faraday je Mol der einzelnen Ionen zur Reduktion erforderlich sind. Aus der Kombination beider Gleichungen können c_{Tl} und c_{Pb} dann berechnet werden. Vorausgesetzt ist die Gültigkeit der Ilcovič-Gleichung sowie, daß die Diffusionsstromkonstanten und damit auch die Diffusionskoeffizienten der beiden Ionenarten verschieden sind. *($I_{Tl}/I_{Pb} = 0{,}68$; $D_{Tl}/D_{Pb} = 1{,}85$).* An Standardgemischen wird gezeigt, daß die Analyse von 4—6 mMol Tl und 2,4—0,10 mMol Pb, d. h. bei Tl:Pb = 1,6—5,2 mit einem Fehler für Pb von nur wenigen Prozenten gelingt (beim Verhältnis 50 steigt der Fehler auf über —15%). Tl wird stets mit in der Polarographie üblicher Genauigkeit gefunden. Für noch erträgliche Fehler soll die Grenze der Anwendbarkeit bei einem Diffusionskoeffizientenverhältnis 1,4 liegen. K. Cruse

Voltammetrie bei konstantem Strom (Chronopotentiometrie). P. Delahay und G. Mamantov[1] haben in einer Übersicht über die Voltammetrie bei konstantem Strom die theoretischen Zusammenhänge und Abhängigkeiten dieses Analysenverfahrens ausführlich beschrieben und den Namen „Chronopotentiometrie" hierfür vorgeschlagen, da als analytisches Maß die Übergangszeit bestimmt bzw. gemessen wird, also die Zeit, in der sich das Potential einer Indicatorelektrode während einer Elektrolyse ändert (bei einer Voltammetrie bei konstanter Spannung — Polarographie — entspricht dieses Maß der Diffusionsstromhöhe). Da hier die Ausbildung einer ungestörten Diffusionsschicht an der Elektrode wichtige Vorbedingung ist, muß in Leitsalzlösung gemessen und darf nicht gerührt werden. Auch muß die Elektrodenoberfläche bekannt und reproduzierbar sein. Es werden auch die grundsätzlichen Beziehungsgleichungen für Prozesse ohne kinetische Komplikationen, für reversible Prozesse mit löslichen Reaktionsprodukten, für irreversible Prozesse mit nur einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, für Prozesse mit Reduktionen in mehreren Stufen und bei mehreren reduzierbaren Komponenten, sämtlich für ausschließlich lineare Diffusion angegeben und ausführlich diskutiert. Die Vorteile der Chronopotentiometrie liegen vor allem in der Genauigkeit der Analyse, in der Erfaßbarkeit sehr geringer Mengen (10^{-6} m) und in der Anwendbarkeit fester Elektroden.

Über die experimentellen Belange der *Voltammetrie bei konstantem Strom*, der sogenannten „Chronopotentiometrie", berichten C. N. Reilley, G. W. Everett und R. H. Johns[2]. Mit Rücksicht auf die Wasserstoffüberspannung wird die Verwendung großflächiger Quecksilberelektroden (2 cm Durchmesser) in den Vordergrund gestellt. Da die Zeit der Aufladung der Elektrode als Kapazität der Stromdichte proportional, die Übergangszeit aber deren Quadrat umgekehrt proportional ist, können auch geringe Stromstärken zur Steigerung der Empfindlichkeit dienen, doch darf die Übergangszeit möglichst nicht 1 min übersteigen, da dann Störungen durch Konvektion zu stark ins Gewicht fallen. Die Chronopotentiometrie hat den besonderen Vorzug, daß die Meßanzeige in einem Gemisch zweier fast gleich leicht reduzierbarer Substanzen anwendbar ist. Zur Analyse kann die Zelle nach P. Delahay[3] verwendet werden, deren Boden aus unbenetzbarem Lucit besteht, und die erschütterungsfrei aufgestellt sein muß. Zur Analyse selbst wird zweckmäßig ein Schreiber angeschlossen, der zum Zeitpunkt der Stromeinschaltung bereits in Betrieb ist. Als Stromquelle dient am besten eine Batterie hoher Kapazität. Stromkonstanz soll an einem Spannungsabfall eines in den Stromkreis geschalteten Widerstands überwacht werden. Natürlich kann auch einfach die Zeit

[1] Analyt. Chemistry **27**, 478—483 (1955). State Univ., Baton Rouge, La. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 483—491 (1955). Univ. Chapel Hill, N. C. (USA).

[3] Discuss. Faraday Soc. **17**, 205 (1954); siehe auch Delahay, P., u. G. Mamantov: Analyt. Chemistry **27**, 478 (1955); vgl. das vorstehende Referat.

bis zur Änderung um vorbestimmte Potentialänderungen zur Analyse verwendet werden. Als Leitsalzlösung dient in der Regel 0,1 oder 0,01 n Kaliumchloridlösung. An Cd und Zn-Analysen (10^{-4}—10^{-3} m), auch im Gemisch (je 10^{-4} m) und an Ferrocyanidanalysen wird in Übereinstimmung mit der Theorie beobachtet, daß die Wurzel der Übergangszeit der Konzentration proportional ist. Die „Viertel-Stufenpotentiale" sind spezifisch und von der Konzentration unabhängig. Blanke Platinelektroden liefern zuverlässigere Ergebnisse als platinierte. Die verwendeten Stromstärken liegen bei 1—10 Milliamp.

Der bei chronopotentiometrischen Titrationen typische Kurvenverlauf zwischen Übergangszeit und Reagenszugabe wurde von C. N. Reilley und W. G. Scribner[1] eingehend erörtert und insbesondere auf die optimale Ausnützung der durch die Titrationsreaktion gegebenen Möglichkeiten geprüft. Geht man davon aus, daß die Bestimmung von Übergangszeiten nur zwischen 4 und 60 sec ratsam ist, so bleibt auch die Empfindlichkeit S, mit der titriert werden kann, in gewisser Weise begrenzt, da sie zwar grundsätzlich nach der Beziehung $S = A/iV$ durch die Wahl einer entsprechend kleinen Oberfläche A der Elektrode sowie eines möglichst kleinen Volumens V heraufgesetzt werden kann, die Stromstärke i dann aber nicht mehr klein genug gewählt werden kann, ohne daß die Übergangszeiten zu lang werden. Mit der in Abb. 1 im Prinzip angegebenen Apparatur wird die *chronopotentiometrische Titration von Arsenit-Ion* in gepufferter Lösung bei 0,10 V mit Jod, von *Kupfer* mit Versene (bei —0,20 V in 0,1 n Kaliumsulfatlösung, mit Stickstoff von Sauerstoff befreit), von Fe^{II} mit Ce^{IV} in 0,1 n Schwefelsäure und bei 0,70 V und schließlich von einem *Gemisch aus* Sn^{II} *und* Fe^{II} durch Titration mit Ce^{IV} (in 6 n Salzsäure mit 3 Tropfen Osmiumtetroxyd, 0,01 n, als Katalysator, bei 0,15 V für die Reduktion des Fe^{III} und bei 0,60 V für die Oxydation des Fe^{II}) ausgeführt und ausführlich beschrieben und diskutiert. Die Stromstärken liegen zwischen 40 μA und 1,4 Milliamp. — Es wird mit konduktometrischen und potentiometrischen Kurvenbildern verglichen. Für Fällungsreaktionen ist die Methode nicht gut geeignet. K. Cruse

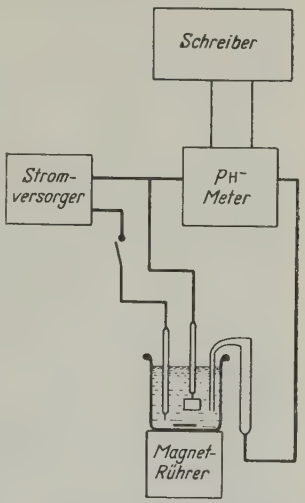


Abb. 1. Anordnung für die chronopotentiometrische Titration nach Reilley und Scribner

Coulometrie. *Zur Bestimmung kleiner Strommengen von* 0,01—1,0 Coulomb haben T. C. Franklin und C. C. Roth[2] ein *colorimetrisches Coulometer* entworfen und beschrieben. Es wird an einem rotierenden Platindraht direkt im Colorimeterröhrchen elektrolysiert. Der Gegenpol ist dabei durch eine Salzbrücke getrennt. Gemessen wird die Farbänderung, die entweder direkt durch die Elektrodenreaktion hervorgerufen ist, z. B. Entfärbung von Kaliumpermanganatlösung, oder die als Folge der Elektrodenreaktion an einer Zusatzsubstanz oder auch über eine Reaktion mit dem Lösungsmittel beobachtet werden kann. So hat sich sehr gut die Beobachtung der Kupferauflösung in 28%igem Triäthanolamin bewährt, wobei die Blaufärbung, mit Rotfilter (640—700 mμ) gemessen, der Strommenge von 1—10

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1210—1215 (1955). Univ. Chapel Hill, N. C. (USA).
[2] Analyt. Chemistry **27**, 1197—1199 (1955). Univ. Richmond, Va. (USA).

Coulomb direkt proportional ist. Ein besonders empfindlicher Indicator ist die Beobachtung der p_H-Änderung in Wasser, da genügend Farbindicatoren zur Verfügung stehen und die Empfindlichkeit der colorimetrischen Messung durch Wahl geeigneter Filter optimal gestaltet werden kann. Verwendet wurden z. B. o-Kresol (mit Grünfilter 520—580 mμ) und Thymolblau (mit Rotfilter), beide in 10^{-4} bis 10^{-5} m Lösung mit 10% Alkohol. K. Cruse

Potentiometrische Titrationen mit bimetallischen Elektrodensystemen. V. Novák[1] kombinierte 7 übliche Elektroden zu 12 bimetallischen Paaren und untersuchte die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft vom p_H-Wert. Die Potentiale der einzelnen Elektroden ändern sich stetig, wenn auch nicht immer linear mit dem p_H-Wert, und zwar werden sie mit steigendem p_H-Wert negativer. Eine Ausnahme macht Silber, dessen Potential im p_H-Bereich 3—8 mit zunehmendem p_H-Wert positiver wird. Zwischen p_H 8 und 9 findet ein plötzlicher Abfall im Potential statt, worauf ein Wiederanstieg erfolgt. Um brauchbare bimetallische Systeme zu erhalten, muß man Pt, Sb, Ta, W einerseits mit Ag, Au oder Graphit anderseits kombinieren. Die elektromotorische Kraft der 12 Kombinationen ändert sich bei allen Paaren mit Ausnahme jener, an denen Ag beteiligt ist, stetig mit dem p_H-Wert ($\Delta E/\Delta p_H \sim 40$—43 mV, bei W-Au = 35 mV). Diese Paare sind zu allen Neutralisationsanalysen (starker sowie schwacher Säuren oder Basen) geeignet. Die Paare mit Ag zeigen die oben angegebene Unstetigkeit bei p_H 8—9. Diese Paare können also zur Titration schwacher Säuren nicht benutzt werden. Für starke Säuren oder Basen sowie für schwache Basen sind sie brauchbar ($\Delta E/\Delta p_H \cong 56$—68 mV).

Weitere Untersuchungen von V. Novák[2] beziehen sich auf die Anwendbarkeit der angegebenen bimetallischen Elektrodensysteme für Titrationen nichtwäßriger Lösungen. Mit allen Elektrodenpaaren wurden Titrationen in wasserfreiem Methanol und in wasserfreiem Eisessig durchgeführt. Im ersten Lösungsmittel wurden Chlorwasserstoff- und Benzoesäure (starke bzw. schwache Säure) mit einer starken Base, nämlich 0,1 n Natriummethylatlösung, außerdem Piperidin (schwache Base) mit methanolischer 0,1 n HCl-Lösung titriert. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit werden den Lösungen 0,5 ml gesättigter Lösung von LiCl in Methanol zugesetzt. Für die Titration schwacher und starker Säuren oder Basen eignet sich am besten das Elektrodenpaar Pt-Ag. Fast gleichwertig sind die Paare W-Ag und Te-Ag; auch die Kombinationen von Pt oder W mit Au oder Graphit sind brauchbar. — In wasserfreiem Eisessig wurde Perchlorsäure mit 0,1 n Natriumacetatlösung titriert. Den größten Potentialsprung im Äquivalenzpunkt (180—200 mV) zeigt das Elektrodenpaar W-Au. Graphit, der sein Potential während der Titration praktisch nicht ändert, ist in essigsaure Lösung in Kombination mit allen anderen Elektroden brauchbar. H. Kurtenacker

p_H-Messung. *Um p_H-Werte mit der Glaselektrode zu messen,* wurde von S. Natelson[3] ein empfindliches Voltmeter entwickelt, welches das Arbeiten mit zwei Glaselektroden ermöglicht, von denen die eine in einer Pufferlösung mit bekanntem p_H-Wert, die andere in der zu untersuchenden Lösung steht. Beide sind durch eine Brücke mit KCl-Lösung verbunden. Geeicht wird das Instrument mit 0,05 n Lösungen von saurem Kaliumphthalat und Borax. Man kann auch beide Glaselektroden in die Arterien oder Venen bringen und so p_H-Differenzen zwischen verschiedenen Stellen des menschlichen oder tierischen Körpers messen. — Eine eingehende Beschreibung des Instruments mit 5 Abb. ist im Original enthalten. G. Denk

[1] Chem. Listy **49**, 934—936 (1955) [Tschechisch]. Chem.-Technol. Hochsch. Pardubice (ČSR).

[2] Chem. Listy **49**, 848—853 (1955) [Tschechisch].

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1004—1007 (1955). Memorial Hospital, Rockford, Ill.

Eine Betrachtung über die *Genauigkeit von p_H-Messungen* stellen H. Reuther und G. Reichel[1] an. Die Verff. weisen darauf hin, daß sehr viele in der Literatur angegebene p_H-Werte nicht mit der erforderlichen Genauigkeit in bezug auf das verwendete Elektrodensystem und die Meßtemperatur beschrieben sind. Sie schlagen zur Kontrolle von Pufferlösungen die Wasserstoffelektrode in Verbindung mit einer Silber/Silberchloridelektrode (Kette ohne Überführung!) vor, weisen auf die Beachtung des Temperatur- und Aktivitätseinflusses hin, machen auf den Alkalifehler der Glaselektroden aufmerksam und erörtern den Einfluß des Diffusionspotentials bei Meßketten mit Überführung. K. Brodersen

Papierelektrophorese. I. Brattsten[2] hat als Ergänzung zu der früher beschriebenen Apparatur[3] zur kontinuierlichen Zonenelektrophorese in gekreuzten Geschwindigkeitsfeldern *eine Küvette zur Fraktionierung von Proteingemischen* an Glaspulver, Cellulosepulver oder Stärke beschrieben. Die Küvette ist aus Perspex geklebt (Methacrylat) und faßt eine Trennsäule von $30 \times 28 \times 1$ cm, die durch 1 mm starke Perspexwände stabilisiert und durch außen anliegende Messingstäbe und durchlochte Querleisten im Innern gehalten wird. Die Großflächen werden direkt gekühlt bzw. temperiert (Sole mit 5—10 l/min). An den Schmalseiten liegen — durch Cellophan oder Pergamentpapier getrennt — die Elektrodentröge mit Pufferlösung. Sie sind durch zwei Membranen in je zwei Räume geteilt: Ein Raum enthält die spiralförmigen Platinelektroden (1 mm Draht). Durch den zweiten, an die Säule angrenzenden und mit Glaspulver gefüllten Raum wird Pufferlösung mit einer solchen Geschwindigkeit gepumpt, daß jede p_H-Änderung eliminiert wird. Die aus Kathoden- und Anodenraum abfließenden Pufferlösungen werden vereint wieder verwendet. Die Oberkante der Säule ist mit 28 Einlaufstellen, die Unterkante mit 56 Ablaufstellen versehen, die alle mit Polyäthylenschlauch verbunden sind. Zur Sicherstellung eines auch über die erforderliche Zeit konstanten elektrischen Feldes in der Säule werden die Randzonen nach Tiselius[4] mit konzentrierteren und auf den Einzelfall abgestimmten Lösungen beschickt, so daß im Lauf der Elektrolyse dort einsetzende Konzentrationsveränderungen wirkungslos bleiben. Je nach Bedarf werden dann wenige oder mehrere Zuleitungen der Ober- und Unterkante der Säule mit diesen Lösungen versorgt. Die Konstanz des Feldes im Inneren der Säule wird durch Bestimmen der Leitfähigkeit, des p_H-Wertes und der optischen Dichte bewiesen. Die Küvette ist außerordentlich vielseitig verwendbar, da sie auch für Trennungen mit vorgegebenen Gradienten geeignet ist.

M. Maki[5] findet den linearen *Zusammenhang zwischen Ionenkonzentration und Bandbreite der Zone in der Papierelektrochromatographie*, der bereits früher beschrieben wurde[6], nunmehr auch bei den Komplex-Ionen $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ und $[Fe(CN)_6]^{4-}$ bestätigt, d. h. auch an einem Anion.

Die elektrochromatographische Analyse von Ionen, deren Trennung in wäßrigen Pufferlösungen schwierig ist, läßt sich nach M. Maki[7] insbesondere bei Zink-Ionen

[1] Chem. Techn. **7**, 388—392 (1955). Inst. Silikon- u. Fluorkarbonchemie, Radebeul-Dresden.

[2] Ark. Kemi (Stockholm) **8**, 227—244 (1955). Univ. Uppsala (Schweden).

[3] Brattsten, I.: Ark. Kemi **8**, 205 (1955); vgl. diese Z. **149**, 123 (1956).

[4] Tiselius, A.: Svensk. kem. Tidskr. **50**, 58 (1938).

[5] Jap. Analyst **4**, 377—379 (1955). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.] Japan Women's Univ., Tokyo (Japan).

[6] Maki, M.: Jap. Analyst **4**, 74 (1955); vgl. diese Z. **149**, 128 (1956).

[7] Jap. Analyst **4**, 156—158 (1955). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.)

sehr verbessern, wenn die *Papierelektrophorese in organischen Lösungsmitteln* ausgeführt wird. Abb. 1 (S. 208) veranschaulicht die Abhängigkeit der Beweglichkeiten einiger Schwermetall-Ionen vom Verhältnis der Komponenten eines mit Salzsäure angesäuerten Methanol-Acetongemischs, das geeignet ist, um beispielsweise Sr und Ba, Ni und Co oder Mn und Zn als Ionen zu trennen.

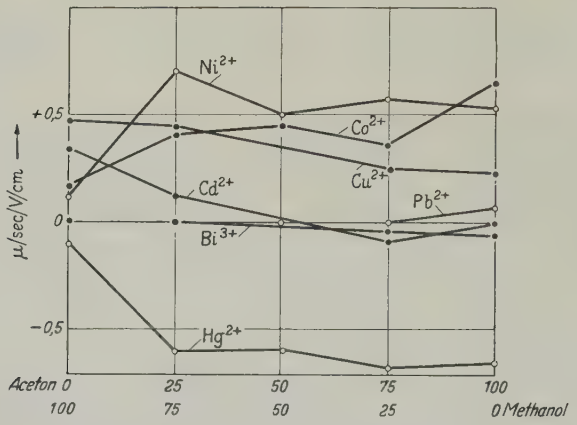


Abb. 1. Abhängigkeit der Ionenbeweg ichkeit einiger Schwermetall-Ionen von der Zusammensetzung des mit Salzsäure angesäuerten Lösungsmittels nach Maki

M. Maki[1] hat nach dem bereits früher beschriebenen Verfahren[2] nunmehr auch die *p_H-Abhängigkeit der Wanderweiten in der Papierelektrochromatographie in wäßrigen Lösungen* von $Na_5P_3O_{10}$ und $Na_6P_4O_{13}$ untersucht und dabei festgestellt, daß die Stabilität der Komplexe nur in stark sauren Lösungen (HCl-Zusatz) hinreichend differenziert ist und analytisch zur Trennung von Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+} und Pb^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+} und CrO_4^{2-} sowie von Ni^{2+}, Co^{2+} und Zn^{2+} ausgenutzt werden kann. Bei einem p_H-Wert über 2 sind die Wanderweiten der Phosphatkomplexe zu gleichartig.

Für Papier, das mit a) HPO_3, b) $(HPO_3)_3$ oder c) $(HPO_3)_6$ getränkt ist, lassen sich Kationtrennungen für a) bei p_H unter 1,7, für b) bei p_H unter 5,6 ausführen, bei c) wird mit sinkendem p_H-Wert zwar auch eine Abnahme der Stabilität der Komplexe beobachtet, doch werden die Wanderweiten hier überhaupt zu klein. In a) werden getrennt: Al^{3+} und Fe^{3+}; Ni^{2+}, Co^{2+} und Zn^{2+}; Ca^{2+} und Sr^{2+}; Ni^{2+}, Cu^{2+} und Fe^{3+}; Ni^{2+}, Zn^{2+} und Al^{3+}; Ni^{2+}, Cd^{2+} und Fe^{3+}. b) ermöglicht Trennungen von Ni^{2+}, Co^{2+} und Zn^{2+}; Al^{3+} und Fe^{3+}; Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} und Bi^{3+}; Ca^{2+} und Sr^{2+}; Ca^{2+}, Al^{3+} und Fe^{3+}; Ni^{2+}, Cu^{2+}, Sb^{3+} und Fe^{3+}; Ba^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} und Fe^{3+}; Ba^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+} und Fe^{3+}.

Zur eingehenderen Untersuchung der *Einwirkung von Konzentration und Sorption bei der Kationenwanderung* in der Papierchromatographie haben T. R. Sato, W. P. Norris und H. H. Strain[3] in Fortsetzung früherer Arbeiten[4] das

[1] Jap. Analyst **4**, 302—307 (1955). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Japan Women's Univ., Tokyo (Japan).

[2] Maki, M.: Jap. Analyst **4**, 21 (1955); vgl. diese Z. **149**, 127 (1956).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 521—525 (1955). Argonne National Lab., Lemont, Ill.

[4] Sato, T. R., W. P. Norris and H. H. Strain: Analyt. Chemistry **26**, 267 (1954); vgl. diese Z. **146**, 34 (1955).

ebenfalls schon früher beschriebene Gerät[1] so erweitert, daß nunmehr bis zu 2 m lange Papierstreifen mit 800 V Spannung elektrolysiert werden können, ferner das Gerät aus Lucite gebaut und mit ausreichend großen Trögen (8 l) für die Graphit-Bandelektroden versehen. Zur Bestimmung der relativen Wanderweiten mit etwa 50 μl Probe wird auf Eaton-Dikeman-Papier 301 (0,7 mm stark) gearbeitet, das zuvor durch Behandeln mit 1 m Salpetersäure, 1 m Essigsäure und schließlich mit Wasser möglichst Ca-frei gemacht ist und zur Elektrolyse mit 0,1 m Milchsäure angefeuchtet wird. Die Messungen sind auf Trennungen der Erdalkalien, Pb, Bi, La und Y beschränkt, so daß die Pherogramme nicht allein durch Besprühen mit chemischen Reagentien sondern nach Versetzen der Proben mit den radioaktiven Ionen auch photographisch analysiert werden können. Die Meßergebnisse, auf die hier nur hingewiesen werden kann, bestätigen die Abhängigkeit der Wanderweiten von der Konzentration in dem Sinne, daß sie mit der Konzentration wachsen, d. h. daß mit steigender Konzentration der Sorptionseffekt an Bedeutung verliert. Schwanzbildung steht in engstem Zusammenhang mit diesen Effekten. Bei Trennungen der Erdalkalien wirkt sich auch ein geringer Ca-Gehalt des Papiers (0,9% in 0,01% Asche) nivellierend aus. Radium kann nach dieser Methode im Mikromaßstab (1,0 μl, 0,05 μg Ra enthaltend) von Pb, Bi und Po innerhalb einer Stunde getrennt werden. K. Cruse

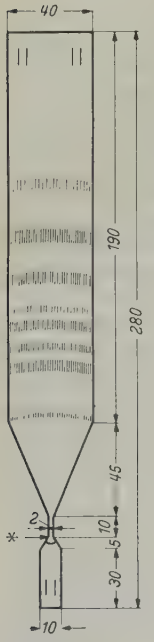


Abb. 1

Papierchromatographie. W. Matthias[2] gibt eine genaue Beschreibung seines bereits früher angegebenen Verfahrens der *Streifenpapierchromatographie*[3]. Abb. 1 (S. 209) zeigt die Form und die Abmessungen des verwendeten Filtrierpapieres. Die zu untersuchende Lösung wird an der bezeichneten Stelle so aufgetragen, daß die Flüssigkeit etwa den in der Abbildung gekennzeichneten Raum einnimmt. Für die Ausbildung des Chromatogramms ist die

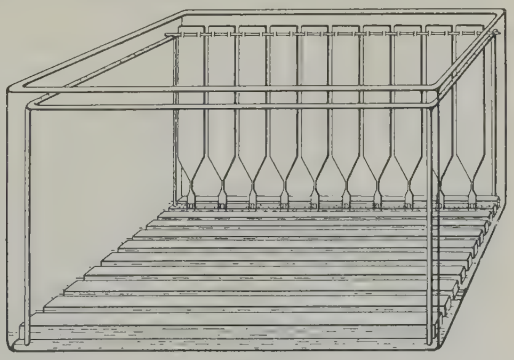


Abb. 2

Arb. 1. Abmessung und Form des Filtrierpapieres zur Streifenchromatographie nach Matthias
* → Auftragspunkt der Analysensubstanz

Abb. 2. Chromatographiergefäß für Serienuntersuchungen nach der Streifen-Papierchromatographiemethode von Matthias

[1] Sato, T. R., W. E. Kisieleski, W. P. Norris and H. H. Strain: Analyt. Chemistry **25**, 438 (1953); vgl. diese Z. **142**,293 (1954).

[2] Der Züchter, **24**, 313—316 (1954). Inst. f. Pflanzenzüchtung, Quedlinburg.

[3] Matthias, W.: Naturwissenschaften **41**, 17 (1954); vgl. diese Z. **143**, 287 (1954).

richtige Lage des Startfleckens von entscheidender Bedeutung. Nach dem Eintrocknen der Lösung taucht man die Papierstreifen etwa 0,5 cm tief in das Fließmittel. Für die serienmäßige Anwendung des Streifenverfahrens wird die in Abb. 2 (S. 209) skizzierte Einrichtung empfohlen. Je 10 Papierstreifen, die oben und unten mit kleinen Einschnitten versehen sind, werden auf einen U-förmigen Glasbügel aufgezogen und auf einen mit 4 Füßen versehenen rechteckigen Glasrahmen (27 cm Höhe) gehängt, der in einem als Chromatographiergefäß dienenden Aquarium (48 × 29 × 29 cm) steht. Es können bis 10 Glasbügel eingehängt, also gleichzeitig 100 Chromatogramme entwickelt werden. Das Gefäß wird mit einer starken Glasplatte verschlossen, die zur Abdichtung auf Profilgummi oder aufgeschlitzten Gummischlauch aufgelegt wird. Zum Besprühen, Trocknen und Auswerten werden die Papierstreifen auf den Bügeln belassen. Zur Sättigung der Atmosphäre in dem Gefäß werden die Wände mit Filtrierpapier ausgekleidet. Ein Vorsättigen der Streifen erübrigt sich. Wichtig ist es, während der 20—24stündigen Laufzeit für Temperaturkonstanz zu sorgen. Das Verfahren wird für Serienuntersuchungen in der Pflanzenzüchtung empfohlen. Eine Abbildung im Original zeigt schön ausgebildete Streifenpapierchromatogramme von Eiweißhydrolysaten. A. Kurtenacker

Über Gesetzmäßigkeiten zwischen Papiersorte, Lösungsmittel, Sauggeschwindigkeit und aufgesaugter Lösungsmittelmenge, sowie über einige weitere Faktoren berichten B.-J. Ackerman und H. G. Cassidy[1]. In Kurven und einer kleinen Tabelle werden die Befunde an 10 gängigen Papieren, sowie summarisch an 141 Lösungsmitteln zusammengestellt. Die durch „Gramm Wasser/Gramm trockenes Papier" definierten „Massengradienten" zeigen, gegen Laufstrecken aufgetragen, eine charakteristische gegen die Abszissenachse hin absinkende *S*-Form. In dieser Abweichung von einem konstanten Ordinatenwert manifestiert sich ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen Papierchromatographie und Säulenchromatographie, bei der in jeder Querschnittsfläche der Säule ein *konstantes* Verhältnis „Flüssigkeit: Adsorbens" gewahrt ist. Wegen weiterer Einzelheiten darf auf das Original verwiesen werden[2].
R. Klockmann

A. Lacourt, Gh. Sommereyns und G. Wantier[3] zeigen in ausgedehnten Versuchen, daß durch *Zumischungen zu der Atmosphäre im Chromatographiergefäß* die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen und die Fleckengröße weitgehend beeinflußt werden können. Die Untersuchungen erstrecken sich auf die Chloride von Ni, Mn, Fe und die Natriumsalze von Chrom-, Molybdän- und Wolframsäure unter Verwendung von 12 Paaren von Sättigungs- und Entwicklungsflüssigkeiten. Als Zusätze zur Veränderung der Zusammensetzung der Atmosphäre werden Amylalkohol, Ameisensäure, Dioxan, konz. Salzsäure oder Butylacetat verwendet. Durch denselben Zusatz können sich bei demselben Element Vergrößerung oder Verkleinerung der Flecken oder der Wanderungsgeschwindigkeit, bei mehreren Elementen Verbesserung der Trennungen, neue Trennungsmöglichkeiten oder Ausbleiben der Trennungen ergeben. Da vier Variable, nämlich die Natur des Elementes, des Sättigers, des Entwicklers und des Zusatzes den Erfolg bestimmen, sind die Verhältnisse schwer zu übersehen; es ergeben sich mitunter unerwartete Effekte, die zur Vervollkommnung der Methoden ausgenutzt werden können. Die quantitative Bestimmung von Chromat und Wolframat konnte z. B. durch Zusätze von Ameisensäure so weit verbessert werden, daß der Analysenfehler bei Verwendung von 10 μg Probe von 20% auf 3% zurückging. A. Kurtenacker

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1874—1876 (1954). Yale Univ., New Haven, Conn.
[2] Frühere einschlägige Arbeiten von Cassidy u. Mitarb.: vgl. diese Z. **140**, 198, 199 (1953).
[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 240—257. Univ. Brüssel.

Über eine verbesserte Technik der Chromatographie mit fortschreitend variiertem Eluans und die Anwendung dieser Arbeitsweise zur Trennung von Ketosteroiden des Harns berichten T. K. LAKSHMANAN und S. LIEBERMAN[1]. Während älteren Vorschriften für das Mischgefäß meist ein gleich schneller Zu- und Abfluß zugrunde liegt, finden die Verff. eine sehr viel stärkere und somit günstigere Variationsmöglichkeit der „Konzentrationskurven" zwischen polarer und nicht polarer Lösungsmittelkomponente[2], wenn Zu- und Abflußgeschwindigkeit unabhängig voneinander eingestellt werden. Die sich damit ergebenden Effekte werden mathematisch und experimentell behandelt. Neben den eigentlichen Kennlinieneffekten werden auch Höhe und Packungsdichte der Säule, Gewicht und Feuchtigkeitsgehalt des Adsorbenses (Aluminiumoxyd) und einzelne weitere Faktoren beleuchtet und aus allen die für die Ketosteroidtrennungen besten Verhältnisse zusammengestellt. Das Verfahren soll sich auch gut für Routinebestimmungen dieser Stoffe eignen, doch sind zur erfolgreichen Anwendung bisweilen ausgedehntere Vorversuche nicht zu umgehen. Einzelheiten müssen der sehr ausführlichen Originalarbeit entnommen werden. R. KLOCKMANN

Über erste Versuche zur *Anwendung von Tetrahydrofuran-Salzsäuregemischen zur Papierchromatographie anorganischer Ionen* berichten H. HARTKAMP und H. SPECKER[3]. Die Verff. benutzen eine Mischung von 50 Vol-Tln. Tetrahydrofuran und 15 Vol.-Tln. konzentrierter Salzsäure. Damit konnten auf Sch. & Sch.-Papier Nr. 2043b je etwa 1 μg Uran, Kupfer, Kobalt, Vanadin, Mangan und Nickel gut getrennt werden. Eisen, Molybdän, Zink und Cadmium laufen unter diesen Bedingungen mit der Lösungsmittelfront. H. SPECKER

Eine papierchromatographische Technik zur *Auffindung und Identifizierung von Substanzen, die sich mit Polyphenoloxydase braun färben,* wird von H. W. SIEGELMAN[4] beschrieben. Die Farbe entsteht mit den empfänglichen Substanzen auf dem Papier, wenn man es mit Polyphenoloxydaseenzym aus Äpfeln besprüht. Das hauptsächlich braun werdende Substrat auf den Chromatogrammen des Schalenextraktes von Äpfeln und Birnen ist l-Epicatechin. In Birnen sind außerdem kleinere Mengen d-Catechin vorhanden.

A. KÜHN[5] beschreibt einen *Apparat, mit dessen Hilfe fluorescierende Stoffe auf Papierchromatogrammen unmittelbar gemessen werden können,* ohne daß man sie vorher eluieren muß. Das Verfahren dient besonders für biologische Untersuchungen. Das neu entwickelte (von der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen, gebaute) Fluorimeter erlaubt, einen Chromatogrammstreifen, der von UV-Licht von 360 mμ durchstrahlt wird (Filter BG 23; 4 mm und UG 2; 4 mm), vor einer Photozelle (Sperrfilter G 10; 1 mm, zur Absorption des UV-Lichts) abschnittweise (Blendenspaltweiten 1, 2 oder 4 mm, Spalthöhe 20 mm) vorbeizubewegen oder ausgeschnittene Flecken vor einer kreisförmigen Blendenöffnung (20 mm ⌀) einzustellen. Das Fluorimeter ist in der Originalarbeit abgebildet und in weiteren Einzelheiten beschrieben, ebenso sind 1 Chromatogramm und bei der Auswertung erhaltene Kurvenbilder wiedergegeben.

[1] Arch. Biochem. Biophysics **53**, 258—281 (1954). Columbia Univ., New York.

[2] Zum Beispiel: Äther-Ligroin, Äthylacetat-Ligroin.

[3] Naturwissenschaften **42**, 534—535 (1955). Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie Dortmund-Aplerbeck.

[4] Arch. Biochem. Biophysics **56**, 97—102 (1955). U. S. Dptm. of Agric., Beltsville, Maryland (USA).

[5] Naturwissenschaften **42**, 529—530 (1955). Max-Planck-Inst. f. Biologie, Tübingen.

Ein einfacher Apparat wird von C. J. Barker und R. H. Perry[1] beschrieben, der dazu dient, *das Aufbringen mehrerer Tropfen der zu untersuchenden Lösung auf das Chromatographierpapier* zu erleichtern. Das Papier wird in eine Führung eingespannt. Jeder Tropfen, der aufgebracht wird, wird durch einen Warmluftstrom aus einem Haartrockner getrocknet, ehe der nächste Tropfen darauf fällt.

A. Kurtenacker

I. Přistoupil[2] konstruierte einen *einfachen Zerstäuber für papierchromatographische Zwecke*. Das Gerät (Abb. 3) besteht aus einem Erlenmeyer-Kolben, einem Gummi- oder Korkstopfen, der eine Bohrung für eine etwa 4 mm starke, dickwandige Capillare mit 1—2 mm lichter Weite, eine schmale Bohrung zum Ausgleich des Drucks im Kolben mit dem Atmosphärendruck, und eine Rinne zur Festlegung des Blasrohrs aufweist und diesem, das mit Gummibändern am Kolben befestigt ist. Das Blasrohr (5 mm äußerer, 3 mm innerer ⌀), am Ende auf 1—2 mm ausgezogen, ist noch mit Draht am Stopfen befestigt. Das Ende der Capillare besitzt eine 0,1—0,5 mm-Öffnung.

H. Freytag

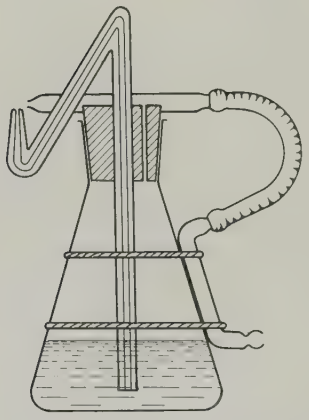


Abb. 3
Zerstäuber für papierchromatographische Zwecke nach Přistoupil

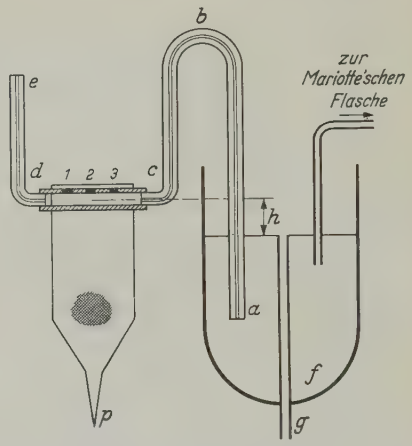


Abb. 4
Auslauge-Apparatur für Chromatogramme nach Dumazert u. Mitarb.

Zur quantitativen Schnelleluierung von Substanzflecken aus Papierchromatogrammen konstruierten C. Dumazert und M. Bozzi-Tichadou[3] den in Abb. 4 schematisch skizzierten Apparat. Die gebogene Glascapillare *a*, *b*, *c* mit 1 mm innerem ⌀ taucht bei *a* in das Eluierungsmittel. An *c* sitzt ein starrer Gummischlauch *c*, *d* mit 3 Bohrungen (1, 2, 3) von je 3 mm ⌀. Über den Schlauch *c*, *d* hängt man in Form eines Reiters ein nach der Abbildung zugeschnittenes Filtrierpapier. Saugt man vorsichtig bei *e*, so wird — durch Veränderung von *h* regulierbar — die Eluierflüssigkeit langsam durch *c*, *d* gesaugt, wo sie durch 1, 2, 3 das Filtrierpapier benetzt. Schließlich erreicht das Lösungsmittel *p*, wo es langsam abtropft. Nun öffnet man vorsichtig die zusammenliegenden feuchten Papierschenkel, bringt den

[1] Chem. and Ind. **1955**, 588. The Metal Box Co. Ltd., Acton.

[2] Chem. Listy **49**, 136 (1955) [Tschechisch]. Prag.

[3] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **37**, 169—170 (1955). Fac. Méd. et Pharm., Marseille (Frankreich).

aus dem Chromatogramm ausgeschnittenen Flecken (schraffiert) zwischen beide und saugt weiter. Verff. konnten nach dieser Methode 50—800 μg Glykokoll mit 3 ml Wasser innerhalb von 40 min restlos eluieren. K. Söllner

Säulenchromatographie. *Schwefel als Adsorbens für chromatographische Trennungen* empfehlen A. Lüttringhaus und J. Ruyssen[1]. Handelsübliche Schwefelblüte wird mit Wasser aufgekocht und durch schwaches Saugen in Säulen gefüllt. Durch Entwickeln mit Wasser lassen sich salzartige, wasserlösliche Farbstoffe trennen, wie Bromkresolgrün oder Bromphenolblau — Chlorphenolrot, Kristallviolett — Fuchsin — Rosolsäure, Kristallviolett — Methylorange, Methylrot — Methylenblau u. a. Die Trennung anorganischer Salz-Ionen (Ni, Co, Cu, auch als Ammoniak-Komplexe) gelingt dagegen nicht. K. Söllner

Über Grundlagen und neuere Erkenntnisse der Säulenchromatographie äußert sich G. Hesse[2], wobei die wesentlichen Grunderscheinungen dieser Methodik, die Adsorption, der Ionenaustausch, die Verteilung und die sogenannten „Kristallsiebe" im einzelnen dargestellt und abgegrenzt werden. Die erstgenannten Effekte dürfen als bekannt gelten. Unter „Kristallsieb" versteht man natürliche oder auch künstliche Mineralien (Zeolithe), sowie einige andere Stoffe, die im kristallisierten Zustand von weiten, regelmäßigen Poren durchzogen sind, in die ganz bestimmte andere Molekeln — von hinreichend kleinen aber wiederum nicht allzu kleinen Dimensionen — mit Vorliebe „hineinschlüpfen", weil dort die Adsorptionskräfte nach allen Seiten hin wirksam werden. Streichen z. B. n-Butan und Isobutan in Dampfform durch einen solchen Adsorber, so wird das verzweigte Isomere voraneilen, weil es die Kondensation in den Poren nicht mitmachen kann. Auf die flüssige Phase scheint sich der Siebeffekt nach ersten Versuchen gleichfalls übertragen zu lassen. — Nach heutiger Ansicht neigt man dazu, für das Zustandekommen der meisten chromatographischen Trennungen ein Zusammenspiel aller vier genannten Vorgänge anzunehmen, was eine quantitative theoretische Behandlung allerdings sehr erschwert. In der Praxis aber überwiegt meist einer davon so stark, daß dennoch einige Voraussagen über Adsorbens, Lösungsmittel usw. möglich sind. — Eine neuere Konstruktion nach B. Sansoni[3] zur Säulenchromatographie mit aufsteigender Lösung, die sowohl in Austauschersäulen als auch bei Verwendung feinpulveriger Adsorbentien Vorteile bieten soll, ist in Abb. 1 wiedergegeben.

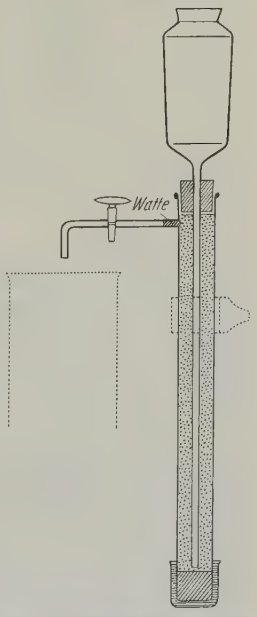


Abb. 1. Anordnung zur Säulenchromatographie mit aufsteigender Lösung nach Sansoni

Ein Gerät zur automatischen Abmessung direkter Volumina chromatographischer Fraktionen wird von P. B. Hamilton[4] beschrieben. Es werden hierbei die Fehlerquellen zu vermeiden gesucht, die mit einer Abmessung „nach Zeit" (Verlangsamung

[1] Angew. Chem. **67**, 305 (1955). Univ. Freiburg/Breisgau.

[2] Angew. Chem. **67**, 9—13 (1955). Univ. Erlangen.

[3] Chemiker-Ztg. **78**, 580 (1954).

[4] Analyt. Chemistry **26**, 1857 (1954). Dupont de Nemours Foundation, Wilmington, Del. (USA).

durch zunehmende Packungsdichte), „nach Tropfenzahl" (Änderung der Tropfengröße z. B. durch Konzentrationswechsel von Waschpuffern) und „nach Gewicht" (Dichteänderung bei Wechsel des Lösungsmittels) verbunden sind. Aufbau und Wirkungsweise des Apparates, der im Prinzip einen Meßheber darstellt, dürfte aus Abb. 2 klar zu erkennen sein. Der wesentlichste Teil ist der unten befindliche, siphonartige Capillarheber aus Borsilicatglas, der durch geeignetes Verengen oder Ausblasen auf das gewünschte Meßvolumen einzustellen ist (im Beispiel des Verf. genau 1 ± 0,01 ml). Bei Füllung bis zum Überlauf (wie gezeichnet) tritt Entleerung und Kontaktunterbrechung an dem als Minuspol dienenden, eingeschmolzenen Pt-Draht ein. Der Gegenpol in Form einer üblichen Pt-Elektrode taucht von oben in die Flüssigkeitssäule des Hebers und kann mit Hilfe einer Klemmschraube in seiner Höhe so reguliert werden, daß bis zum jeweils folgenden Kontaktschluß beiläufig 45 sec verstreichen, in denen völlige Entleerung des Hebers und — mittels eines Röhrenrelais — Wechsel des Auffanggläschens vor sich gehen kann. Als Stromdaten werden durchschnittlich 7 μA bei 35 V vorgeschlagen, ja nach den Gegebenheiten auch andere Stromstärken und Spannungen. Alkohole und Aceton als Waschmittel zeigen genügend Leitfähigkeit, den Mechanismus zu betätigen; die Zuverlässigkeit des Funktionierens (monatelang ununterbrochen!) wird als vorzüglich bezeichnet. Chloroform, Benzol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff sind allerdings zu wenig leitend, so daß mit diesen Medien das Gerät nicht verwendet werden kann.

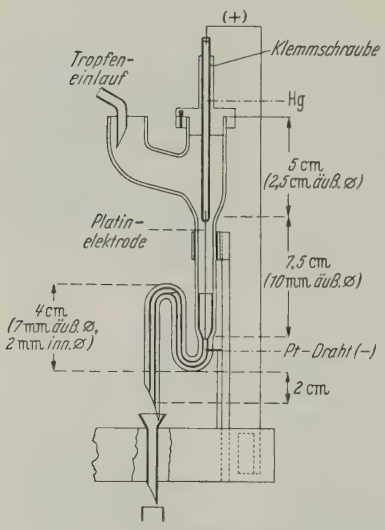


Abb. 2. Volumenteiler für chromatographische Fraktionen nach HAMILTON

R. KLOCKMANN

Eine Auswaschpipette für Mikroliter-Mengen beschreibt W. SCHÖNIGER[1]. Eine der üblichen Capillarpipetten wird 20 mm hinter der Eichmarke durch ein gleichkalibriges Glasrohr verlängert, das nach außen zu konisch zuläuft, so daß die vorrätigen Injektionsspritzen und Absaugeschläuche angesetzt werden können. Dieses Verlängerungsrohr besitzt etwa 10—15 mm über dem Ende der Pipettencapillare einen sackartigen seitlichen Ansatz, der bis zu 0,2 ml Flüssigkeit faßt. Es kann auch mittels Schliff ein entsprechendes Kölbchen angesetzt bzw. abgenommen werden. Zugleich ist die Capillare der Pipette ebenfalls verlängert und endet mit einem rechtwinkligen Knie am Boden der Ausstülpung. — Man benützt diese Auswaschpipette in folgender Weise. Vom oberen Ende bringt man die gewünschte Menge Waschflüssigkeit bei aufwärtsgedrehtem Ansatz ein, so daß sie sich im unteren Teil des Rohres vorläufig sammelt und noch nicht durch die Capillare ablaufen kann. Nun saugt man, wie üblich, die gewünschte Menge Lösung bis zum Eichstrich an. Wenn die Pipette entleert ist, dreht man zum Nachspülen die seitliche Ausstülpung nach abwärts geneigt so, daß mittels angesetzter Injektionsspritze die vorher eingebrachte Waschflüssigkeit durch die Capillare hinausgedrückt werden kann. H. ZELLNER

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 27—29 (1952). Univ. Berkeley. Calif. (USA).

Über Streulichtmessung in Aerosolen mit einem Zählphotometer berichten Ch. T. O'Konski und G. J. Doyle[1]. Es werden ein registrierendes Streulichtphotometer und ein elektronisches Teilchenzählgerät kombiniert und zu einem Instrument vereinigt. Das Schema und nähere Einzelheiten sind der Originalarbeit zu entnehmen. Die Herstellung der Aerosole für die Eichung des Gerätes erfolgte aus Polyvinyltoluol- und Polystyren-Latexhydrosolen nach der Trockensprühmethode mit einem Spezialvernebler[2]. Die Lösungen wurden durch entsprechende Verdünnungen auf eine gleichmäßige Teilchenkonzentration gebracht, um später vergleichbare Werte zu erhalten. Zunächst werden Streulichtmessungen mit verschiedenen Gasen (H_2, He, N_2, Luft, CO_2, SO_2 und $CHCl_3$) angestellt und dann die Gasströme mit den verschiedenen Ärosolen gemessen. Es konnten noch Teilchen mit einer Größe von 0,3 μ im Durchmesser eben gemessen werden. Dies entspricht einer Massenkonzentration von $3 \cdot 10^{-9}$ g/l. Durch Anwendung einer Wolframlichtquelle und eines Zentralgasstromes konnten noch Aerosole mit einer Massenkonzentration von $7 \cdot 10^{-11}$ g/l mit einem Fehler von 3—4% ermittelt werden. H. Pohl

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe

Ein Verfahren zur Routinebestimmung von Tritium in Wasser beschreiben C. G. Swain, V. P. Kreiter und W. A. Sheppard[3]. Die Wasserprobe (13—18 mg) wird mit Magnesium unter Hg-Zusatz zu Wasserstoff + Tritium reduziert. Das Gas wird in die Ionisationskammern übergeführt, in der die Aktivität mit einem Vibrationselektrometer gemessen wird. Die Analysen sind auf $\pm$ 2% im Bereich von 10^{-6} bis 10^{-9} Curie/Millimol reproduzierbar. F. Weigel

Wasserstoffperoxyd. A. A. Ponomarenko[4] wendet *Luminolindicatorpapier für den Nachweis von Wasserstoffperoxyd* an. Zur Herstellung von Luminolpapier wird aschefreies Filtrierpapier mit 0,5%iger Luminollösung in 1 n Natronlauge befeuchtet und im Trockenschrank bei 40° C getrocknet. Zur Bestimmung von Wasserstoffperoxyd werden 1 Tropfen Wasserstoffperoxyd und 1 Tropfen Katalysator (1%ige rote Blutlaugensalzlösung oder 0,1 g CuCl in 100 ml 1%igem Ammoniak) auf das Luminolpapier aufgetragen: es zeigt sich eine helle Chemilumineszenz. Eine mit der Zeit auftretende Unempfindlichkeit des Luminolindicatorpapiers kann durch einen zusätzlichen Tropfen Natronlauge aufgehoben werden. Die Reaktion ist anwendbar bei Wasserstoffperoxydlösungen bis zu einer Verdünnung 1:200000.
Martha Wildau

Ch. N. Satterfield und A. H. Bonnell[5] empfehlen eine modifizierte Methode zur *Bestimmung von Wasserstoffperoxyd mit Titansulfat*, bei der reduzierende organische Substanzen, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Aceton, Methanol, Crotonaldehyd, Methyläthyläther nicht stören. Das Molverhältnis von organischer Substanz zu H_2O_2 lag bei den Versuchen zwischen 8:1 und 1:2. Zur Darstellung des Reagenses löst man 10 g Titansulfat in 20 g konz. Schwefelsäure und 50 ml Wasser, filtriert nach 24 Std, verdünnt mit Schwefelsäure auf etwa 3 n und läßt die Lösung noch 2 Std stehen. 1 ml dieser Lösung gibt man zu 10 ml der verdünnten Probelösung und mißt die Lichtabsorption bei 420 mμ gegen eine Lösung aus 10 ml Wasser und 1 ml der Titansulfatlösung. Aus einer Eich-

[1] Analyt. Chemistry **27**, 694—701 (1955). Univ. Berkeley, Calif. (USA).
[2] Chem. Reviews **44**, 373 (1949).
[3] Analyt. Chemistry **27**, 1157—1159 (1955). Inst. Technol., Cambridge, Mass.
[4] Ž. anal. Chim. **10**, 132—133 (1955) [Russisch]. Handelsökonom. Inst., Lvov.
[5] Analyt. Chemistry **27**, 1174—1175 (1955). Inst. Technol. Cambridge, Mass.

kurve werden die Werte entnommen, die eine Genauigkeit von ± 2% aufweisen. — Als wesentliche Unterschiede des beschriebenen Verfahrens gegenüber der üblichen Ausführung werden angegeben, daß die Reagenslösung mit Schwefelsäure und nicht mit Wasser verdünnt wird, und daß man das Reagens vor Gebrauch 2 Std stehen läßt. G. Denk

Alkalimetalle. *Zur Lithiumbestimmung* extrahieren J. C. White und G. Goldberg[1] das Lithiumchlorid aus der Lösung der Alkalichloride mit 2-Äthyl-1-hexanol nach E. R. Caley und H. D. Axilrod[2], bringen das Lithium aber nicht als Li_2SO_4 zur Wägung, sondern titrieren unmittelbar in der organischen Phase die dem Lithium äquivalente Menge Chlorid nach Volhard. Die Methode eignet sich zur Bestimmung von 1—50 mg Lithium neben Natrium und Kalium; 500 mg Gesamtalkalichlorid sollen nicht überschritten werden. Gegenüber der gravimetrischen Lithiumbestimmung ergibt sich eine Zeitersparnis ohne Einbuße an Genauigkeit, die auch hier 0,5% beträgt. — *Ausführung.* Man dampft die 5—25 mg Lithium als Chlorid und nicht mehr als 500 mg Gesamtalkalichlorid enthaltende Lösung zur Trockne ein, löst in 3—5 ml Wasser, fügt 10—15 ml 2-Äthyl-1-hexanol zu, erhitzt auf 135° C, bis alles Wasser verdampft ist, läßt noch mindestens 3 min bei 135° C stehen, kühlt ab und filtriert die Chloride von Natrium und Kalium in einen Glasfiltertiegel. Man wäscht mit 1—2 ml kaltem 2-Äthyl-1-hexanol, gibt zum Filtrat 50 ml Äthylalkohol, 2 ml konz. Salpetersäure, 2 ml 20%ige Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung als Indicator und 1 ml 0,1 n Kaliumrhodanidlösung, versetzt mit etwa 0,5 ml 0,1 n Silbernitratlösung im Überschuß, schüttelt den verschlossenen Titrationskolben gut um und titriert mit Rhodanidlösung auf Rotfärbung zurück. 1 ml 0,1 n Silbernitratlösung entspricht 0,694 mg Lithium. K. Brodersen

Die Bestimmung von Natrium und Kalium in Lösungen komplexer Cyanide nimmt G. Gabrielson[3] mit Hilfe von Anionenaustauschern vor. Verf. verwendet den Austauscher Dowex 2 (übergeführt in die Hydroxylform mit Hilfe von 200 ml 4 n Ammoniaklösung) in einer Säule von 140 × 10 mm und mit einer Korngröße von 0,15—0,30 mm. Die betreffende Lösung wird mit einer Geschwindigkeit von 4—5 ml/min durch die Säule gegeben, diese mit 50 ml Wasser nachgewaschen und das Eluat zusammen mit dem Waschwasser mit 0,1 n Salzsäure gegen Methylorange titriert. Der relative Fehler beträgt maximal ± 0,4%. Auch für Nickel- und Zinkcyanidkomplexe kann das Verfahren verwendet werden (was bei Benutzung von Kationenaustauschern nicht möglich ist). Das Austauschvermögen der beschriebenen Säule wurde zu 8,25 Milliäquivalenten bestimmt. Zur Regenerierung wird empfohlen, den Austauscher im Becherglas mit einem Überschuß von n Schwefelsäure zu behandeln, dann in der Säule 200 ml 4 n Ammoniaklösung hindurchzugeben und mit Wasser nachzuspülen. F. Schärtl

H. W. Berkhout und G. H. Jongen[4] empfehlen *zur maßanalytischen Kaliumbestimmung auf Grund der Fällung als Tetraphenyloborat* das Verfahren von F. L. Hahn[5]. Um Störungen durch Ca^{++}, Mg^{++} oder NH_4^+ zu vermeiden, setzen die Verff. entsprechend den früheren Angaben von H. W. Berkhout[6] Äthylendiamin-

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1188—1189 (1955). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

[2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **14**, 242 (1942).

[3] Analyst (London) **80**, 479—481 (1955). AB Tudor, Avdelning Harbeck, Partille (Schweden).

[4] Chem. Weekbl. **1955**, 607—608 [Holländisch]. Rijkslandbouwproefstation Maastricht (Holland).

[5] Diese Z. **145**, 97 (1955).

[6] Chem. Weekbl. **1952** 909; vgl. diese Z. **140**, 61 (1953).

tetraacetat (Komplexon III) und Formaldehyd zu. — *Ausführung.* Man verdünnt die zu prüfende Lösung, die 0,4—4,0 mg Kalium neben 20 mg NH_4Cl enthalten kann, mit Wasser auf 10 ml und setzt nacheinander 2 ml 4%ige KomplexonIII-lösung, 1 ml 25%ige Formaldehydlösung, 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung, tropfenweise 10%ige Natronlauge bis zur starken Rotfärbung und schließlich tropfenweise unter Rühren 2 ml 3%ige Kalignostlösung zu. Man bringt nun in einen A_2-Filtertiegel so viel Hyflosupercel, daß der Boden nach dem Absaugen mit einer einige Millimeter dicken Schicht davon bedeckt ist, filtriert den Niederschlag in den Tiegel und wäscht zweimal mit einigen Millilitern einer Waschflüssigkeit, die 100 ml Wasser, 2 ml 2 n Essigsäure, 2 ml 3%ige Kalignostlösung und so viel 10%ige Natronlauge enthält, als zur bleibenden Rotfärbung nach Phenolphthaleinzusatz notwendig ist. Das Waschen wird hierauf mit einigen Millilitern kaltem Wasser fortgesetzt. Dann bringt man den Tiegel samt Niederschlag in das Fällungsgefäß zurück, löst den Niederschlag unter Rühren in 5 ml Aceton, fügt 10 ml Wasser und 0,1 ml 0,5%ige K_2CrO_4-Lösung in 50%igem Aceton zu und titriert aus einer 10 ml-Mikrobürette mit 0,01 n $AgNO_3$-Lösung in 50%igem Aceton bis zur bleibenden Rotfärbung. 1 ml 0,01 n $AgNO_3$-Lösung entspricht 0,471 mg K_2O. Die Resultate sind auf einige Zehntel Prozente reproduzierbar. — Bei der Untersuchung von *natürlichen Düngemitteln* bereitet man die Probe vor wie früher[1] angegeben, verwendet aber zur Analyse nur 10 ml (und nicht 50 ml) Filtrat. Ist dieses dunkel gefärbt, so fügt man einige Milliliter Bromwasser zu und vertreibt den Bromüberschuß durch Kochen. A. Kurtenacker

Kupfer. Nach K. L. Cheng[2] wird Kupfer(II) durch $FeSO_4$ in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Komplexon zu Kupfer(I)-hydroxyd reduziert. Die Reaktion eignet sich zum *qualitativen Nachweis und zur nephelometrischen Bestimmung des Kupfers.* Ag, Au, Ir und Pd stören. — *Qualitativer Nachweis.* Man mischt 1—2 Tropfen der Probelösung und 1—2 Tropfen einer Lösung von 10 g Komplexon, 10 g Weinsäure und 10 g Natriumhydroxyd in 100 ml Wasser mit 1 Tropfen einer Eisen(II)-sulfatlösung (5 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in 100 ml 0,1 n Schwefelsäure). Bei Anwesenheit von mehr als 1 μg Cu tritt eine gelbe Färbung oder ein gelber Niederschlag auf. — *Trübungsmessung.* 0, 1, 2, 3, 4 und 5 ml der Probelösung verdünnt man auf 5 ml, gibt 1 ml der alkalischen Komplexon-Tartratlösung hinzu, mischt, versetzt mit 5 Tropfen der $FeSO_4$-Lösung und mischt nach 2 min. Nach 5 min verdünnt man auf 12,5 ml und mißt die Trübung gegen analog hergestellte Vergleichslösungen aus einer 0,01 m Kupfersulfatlösung. Die Genauigkeit beträgt etwa 5%. G. Denk

Zur coulometrischen Kupferbestimmung bei konstantem Potential verwendet L. Meites[3] einen käuflichen Potentiostaten (Analytical Instruments, Inc., Bristol) und zusätzlich einen in seinem Aufbau genau beschriebenen Stromintegrator, mit dem der Stromfluß über einen Servomotor automatisch gezählt wird, und dessen Angaben direkt in mVal geeicht sind. Zur Elektrolyse wird die in Abb. 1 (S. 218) wiedergegebene Zelle benutzt, bei der die Gegenelektrode durch *zwei* Sinterdiaphragmen getrennt ist, zwischen denen sich Grundlösung befindet, und bei der eine Quecksilberelektrode mit so großer Oberfläche verwendet wird, daß die Elektrolyse von 100—150 ml Lösung nach Einfüllen von 30—35 ml Quecksilber in 45—50 min praktisch beendet ist (99,99%). Die Analysendauer kann noch auf etwa 30 min verkürzt werden, wenn das Extrapolationsverfahren von W. M. MacNevin und

[1] Chem. Weekbl. **1952**, 909; vgl. diese Z. **140**, 61 (1953).
[2] Analyt. Chemistry **27**, 1165—1166 (1955). Univ. Storrs, Conn. (USA).
[3] Analyt. Chemistry **27**, 1116—1119 (1955). Yale Univ., New Haven, Conn. (USA).

B. B. Baker[1] verwendet wird. — Aus Testanalysen in 1 m Lösung von Schwefelsäure, Salzsäure, ammoniakalischer Ammoniumchloridlösung und Überchlorsäure geht hervor, daß 2—600 mg Kupfer auf $\pm$ 0,1% genau erfaßt werden. K. Cruse

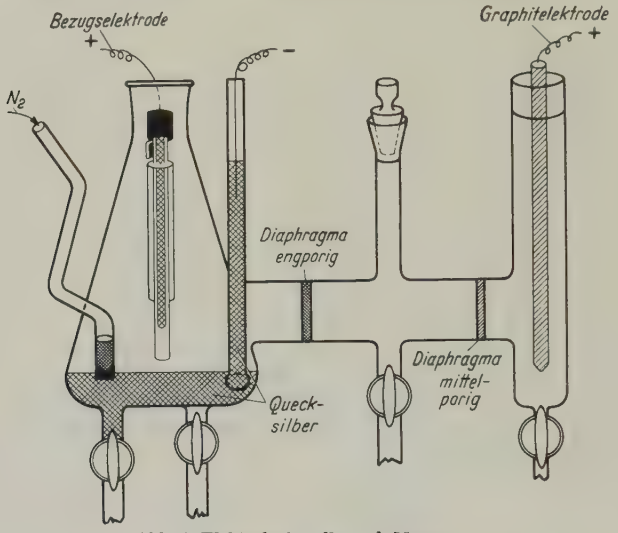


Abb. 1. Elektrolysierzelle nach Meites

Die Mikrobestimmung von Kupfer, Kobalt und Eisen unter Benutzung katalysierter oder induzierter Reaktionen mit anschließender Remissions-Spektralphotometrie hat Sh. Sakuraba[2] ausgearbeitet. Eine Lösung, die 10—50 μg Cu, Co oder Fe enthält, wird mit einer definierten Menge Zinklösung (20 oder 30 mg Zn^{2+}-Gehalt) vermischt und dann wird Ammoniumquecksilberthiocyanat-Reagenslösung zugegeben (8 g $HgCl_2$ + 9 g NH_4SCN/100 ml H_2O). Es bildet sich eine induzierte Fällung der genannten Ionen zusammen mit dem Niederschlag aus $Zn[Hg(SCN)_4]$, die sich in jedem Falle durch eine charakteristische Färbung des Niederschlages anzeigt. Durch Remissionsmessungen der Färbungen mit einem Spektrophotometer können einfache Mikrobestimmungen für die obengenannten Elemente durchgeführt werden. Der mittlere Fehler für Cu wird mit 1,4%, für Co mit 2,7% und für Fe mit 4,0% angegeben. Außerdem wurden Versuche über die gleichzeitige Bestimmung von Cu und Co nebeneinander gemacht und die Messungen bei 500 und 605 mμ bzw. 550 und 605 mμ durchgeführt. Der max. Fehler zur Bestimmung von je 10 μg Cu und Co nebeneinander wird mit 10% angegeben. Mehrere Diagramme, Remissionskurven und Tabellen in der Arbeit geben weitere Aufschlüsse über die Brauchbarkeit der Methode. H. Pohl

Beryllium. E. Odeblad und G. Nati[3] beschreiben den *Nachweis von Beryllium in biologischem Material* mit Hilfe der Reaktion $^{9}Be(\alpha, n\gamma)^{12}C$. Beim Beschuß von ^{9}Be mit den α-Teilchen von ^{210}Po entsteht primär der angeregte Compoundkern

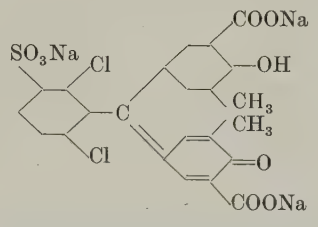
[1] Analyt. Chemistry **24**, 986 (1952); vgl. diese Z. **138**, 372 (1953).

[2] Jap. Analyst **4**, 372—376 (1955). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.). Univ. Shizuoka (Japan).

[3] Acta radiologica (Stockholm) **43**, 249—255 (1955). Sabbatsbergs Sjukhus, Karolinska Institutet, Stockholm (Schweden).

$^{13}C^*$, der auf verschiedene Weise zum Grundzustand von ^{12}C zerfallen kann, unter anderem durch Emission eines Neutrons und eines 4,4 MeV-γ-Quants. Es wird gezeigt, daß die beim Beschuß von Be-haltigem biologischem Material emittierten 4,4-MeV-Quanten zur Bestimmung der Be-Menge in der Probe verwendbar sind, wenn man sie in einem Scintillationszähler erfaßt und die ihnen entsprechenden Impulse mit einem Impulsselektor ausfiltert. Die Be-Menge, die einer bestimmten Anzahl von 4,4-MeV-Impulsen entspricht, wird einer Eichkurve entnommen, die mit Proben bekannten Be-Gehaltes erhalten wurde. Die Anzahl α-Teilchen, die auf die Probe auftreffen und mit dem Be reagieren, muß dabei bekannt sein; sie hängt ab von der Stärke der benutzten Po-α-Strahlenquelle (hier 130 mC) und dem Abstand Quelle-Probe. Eine Anordnung für reproduzierbare Versuchsbedingungen wird angegeben, Analysen an biologischem Material (Blutserum, Gehirnsubstanz, Leber, rote Blutkörperchen) sind beschrieben. Das Verfahren gestattet die Erfassung von etwa 10^{-2} % Be, seine Erfassungsgrenze läßt sich bei Anwendung stärkerer α-Strahlenquellen noch weiter herunterdrücken. F. Weigel

J. H. Wood[1] empfiehlt *Solochrombrillantblau B* (Chromazurol S, Polytropblau R) von der nebenstehenden Struktur als Reagens für die photometrische Bestimmung sehr kleiner Mengen Beryllium (0,2—1,6 μg/ml). Im p_H-Bereich 6,8—7,0, der genau eingehalten werden muß, zeigen die gelbe, wäßrige Reagenslösung sowie die orangerote, wäßrige Lösung des Berylliumkomplexes über 24 Std hinreichend genaue Farbstabilität (maximaler Fehler $\pm$ 3,5%). Zur Aufstellung der Eichkurve werden 2 ml 0,2%ige wäßrige Reagenslösung, 2 ml 5%ige wäßrige Ammoniumacetatlösung (als Puffer) und wechselnde Volumina einer 5 μg Be/ml enthaltenden Berylliumsulfatlösung auf 10 ml aufgefüllt. Der p_H-Bereich wird überprüft. Nach 30 min kann die Durchlässigkeit der orangeroten Lösung bei 550 mμ im Unicam-Spektralphotometer SP 500 gegen eine aus Ammoniumacetat- und Reagenslösung bestehende Vergleichslösung gemessen werden. — Die Kationen folgender Metalle stören die Bestimmung: Cu, Bi, Sn, Sb, Al, Fe (zwei- und dreiwertig), Ni, Ce und Ti. Das Verfahren wird hauptsächlich zur *Bestimmung von Berylliumspuren in der Luft* empfohlen. H. Specker



Magnesium und Erdalkalien. *Zur direkten colorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Magnesium* verwendet J. K. R. Gasser[2] die Färbung, die mit *Eriochromschwarz* bei p_H 9,5 auftritt. Ist Calcium in der Probe mit dabei, so muß eine Korrektur, die sich aus einer Eichkurve ergibt, in Abzug gebracht werden. Die Genauigkeit beträgt etwa 5%. — *Ausführung.* 20 ml der Lösung mit 10—100 μg Mg neutralisiert man mit Natronlauge gegen Bromthymolblaupapier, versetzt mit 10 ml einer gesättigten Boraxlösung und 5 ml Farbstofflösung (0,1000 g Eriochromschwarz in 250 ml abs. Methanol) und stellt mit 1 n Natronlauge den p_H-Wert 9,5 $\pm$ 0,02 ein (p_H-Meter). Dann verdünnt man im Meßkolben auf 50 ml und mißt die Absorption bei 540 mμ. Verwendet wurde ein photoelektrisches Colorimeter mit 1 cm-Zelle und Ilford Filter Nr. 604. — Ist Calcium anwesend, so werden Ca + Mg mit Komplexon titriert und aus der Differenz zum colorimetrisch bestimmten Mg-Wert der

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 11—24. Nation. Coal Board, Manchester (Engl.).

[2] Analyst (London) **80**, 482—484 (1955). Rothamsted Exper. Station, Harpenden, Herts. (England).

angenäherte Calciumgehalt berechnet. Die Korrektur, die vom gefundenen Mg-Wert abgezogen werden muß, um den wirklichen Mg-Wert zu erhalten, ergibt sich aus dem Diagramm Abb. 1. Das Korrekturdiagramm ist aus Eichkurven für reine Calcium- und reine Mg-Lösungen abgeleitet.

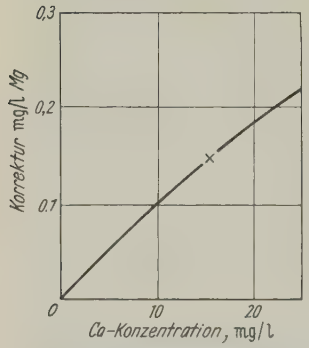


Abb. 1. Korrekturkurve für die Magnesiumbestimmung nach GASSER

O. A. KENYON und G. OPLINGER[1] empfehlen zur Bestimmung von *weniger als 0,1% Magnesium in Alkaliverbindungen* (Natriumchlorid, -hydroxyd, -carbonat, Salzsole usw.) die photometrische Methode mit Thiazolgelb (Titangelb). Al, Cu, Fe, Mn und Ni werden durch Extraktion ihrer Oxinate bei p_H 7,2 mit Chloroform, Ca und ein großer Teil des Natriumchlorids mit Schwefelsäure in 98%igem Methanol entfernt. Zu starkes Licht beeinträchtigt die Ergebnisse. Die Fehler betragen 2 bis 5%. — *Ausführung.* Etwa 100 g der Probe löst man in 250 ml Wasser, neutralisiert mit 10 n Salzsäure und verdünnt auf 500 ml. 25 ml davon (die etwa 5,8 g NaCl und 20—200 μg MgO enthalten sollen) versetzt man mit 2 ml Oxinlösung (2 g Oxin + 6 ml Eisessig in 100 ml) und stellt mit 1 n Natronlauge den p_H-Wert 7,2 ein. Dann erhitzt man 15 min auf 60—70° C, kühlt in Eiswasser, verdünnt auf 80 ml und schüttelt 2 mal mit je 10 ml Chloroform aus. Zur wäßrigen Phase gibt man 5 Tropfen konz. Salzsäure, dampft zur Trockne ein, nimmt nach dem Erkalten mit 1 ml 9 n Schwefelsäure und 50 ml 99,5%igem Methanol auf, filtriert nach 30 min und bringt wieder zur Trockne. Den Rückstand löst man in 12 ml Wasser + 5 ml Alkohol, filtriert, verdünnt mit Wasser auf 30 ml, gibt 5 ml 5%ige Hydroxylammoniumchloridlösung, 4 ml einer 0,5%igen Lösung von Polyvinylalkohol und 5 ml einer 0,01%igen Lösung von Thiazolgelb (siehe unten) hinzu. Dann verdünnt man auf 45 ml, läßt 10 min bei 25 $\pm$ 0,5° C stehen, gibt 3,5 ml 10 n Natronlauge hinzu, verdünnt auf 50 ml und läßt 15 min wieder bei 25 $\pm$ 0,5° C stehen. — Die Absorption wird innerhalb 30 min nach Entwicklung der Farbe bei 540 mμ gegen Wasser als Vergleichsflüssigkeit gemessen. Ein Blindwert wird mit 0,58 g reinstem NaCl, eine Eichkurve ebenfalls mit 0,58 g NaCl und bekannten Mengen Mg aufgenommen. — *Reagenslösung.* Durch Verdünnen einer Lösung von 0,5 g Thiazolgelb in 50 ml Alkohol auf 100 ml wird eine 0,5%ige Lösung von Thiazolgelb dargestellt, die in dunkler Flasche aufbewahrt, unbegrenzt haltbar ist. 2 ml dieser Lösung mit 5 ml 0,5%igem Polyvinylalkohol und Wasser auf 100 ml verdünnt, ergeben eine 0,01%ige Lösung, die aber höchstens 2 Wochen haltbar ist.

Calcium und Magnesium können nach K. K. CHATTERJI[2] durch die von P. DUTOIT und E. GROBET[3] eingeführte *thermometrische Titration* bestimmt werden. Die *Magnesiumsalzlösung* wird bei Anwesenheit von 2,5 g Ammoniumchlorid und 10 ml konz. Ammoniak je 0,1 g Mg in einem DEWAR-Gefäß in gleichen Zeitabständen mit gleichen Mengen einer 0,5 m Lösung von $NaNH_4HPO_4$ versetzt und die Temperaturänderung verfolgt. Wenn der Äquivalenzpunkt erreicht ist, wird keine Reaktionswärme mehr frei, die Temperaturänderung wird dadurch geringer und in der

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1125 –1128 (1955). Allied Chemical & Dye Corp., Syracuse, N.Y. (USA).

[2] Indian chem. Soc. **32**, 366—370 (1955). Univ. College Sci. Technol., Calcutta.

[3] J. Chim. physique **19**, 324 (1922); vgl. diese Z. **66**, 43 (1925).

Temperatur-Volum-Kurve tritt ein scharfer Knick auf, der den Endpunkt der Titration anzeigt. In analoger Weise wird eine *Calciumchloridlösung*, die durch einige Tropfen Eisessig auf p_H 4 gebracht ist (Methylorange), mit einer 0,5 n Ammoniumoxalatlösung titriert. Um *Calcium- und Magnesium-Ion im Dolomit* zu bestimmen, wird die salzsaure Lösung von 2,5—3 g Probe mit 10 g Ammoniumchlorid versetzt und mit Ammoniak neutralisiert bis Fe, Al und Ti ausgefallen sind. Das Filtrat wird mit Eisessig auf p_H 4 gebracht und auf 250 ml verdünnt. In 50 ml davon wird zunächst das Calcium und dann nach Zugabe von 5 ml konz. Ammoniak das Magnesium titriert. G. Denk

E. Kőrös[1] beschreibt ein Verfahren zur *komplexometrischen Bestimmung von Calcium und Magnesium nebeneinander*. Calcium wird zuerst in bekannter Weise mit Komplexon III-lösung in Gegenwart von Murexid als Indicator titriert. Hierauf säuert man an, wobei Murexid unter Bildung farbloser Produkte — Uramyl und Alloxan — zersetzt wird, die die folgende Titration nicht stören. Man bringt die saure Lösung mit Ammoniak auf p_H 10, gibt 0,3 g Eriochromschwarz T-Indicator zu und titriert Magnesium mit Komplexon III-lösung bis zum Farbumschlag von Rot in Kornblumenblau. Störende schwere Metalle werden vorher entfernt[2].

J. Plank

Nach T. Akiyama, K. Fuji und M. Fujiwara[3] kann *Calcium von Magnesium durch Fällung mit Ammoniummolybdat getrennt* werden. Die ammoniakalische Lösung der beiden Metalle wird mit Ammoniumsalz und Ammoniummolybdat versetzt und auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Das ausgefallene Calciummolybdat wird filtriert, mit siedend heißem Wasser gewaschen, zu $CaMoO_4$ verglüht und gewogen (Faktor 0,2002). Bei richtiger Fällung hat das Filtrat etwa den p_H-Wert 6. Die Bestimmung wird durch Barium, jedoch nicht durch Strontium gestört.

G. Denk

Die flammenphotometrische Calciumbestimmung gegen einen inneren Standard, gewöhnlich Lithium, ist wie jede Nullpunktsmessung vorteilhaft. R. W. R. Baker[4] beschreibt ein einfaches Instrument, das mit Acetylen-Luft (2 at) arbeitet und mit einem besonderen Zerstäubungssystem ausgerüstet ist. Mit Hilfe eines Differentialmikrometergewindes (Zeichnung im Original) kann die sehr wesentliche Zerstäubungsgeschwindigkeit von 0—20 ml/min genau eingestellt werden. Das von der Flamme emittierte Licht fällt auf getrennten Wegen auf 2 Photozellen, das Calciumlicht (6200 Å) auf die eine, auf die andere nur die Bezugslinie des Li (6700 Å). Die erforderlichen Wellenlängen erhält man mittels kombinierter Absorptions- und Interferenzfilter. Die Arbeitsweise des Gerätes wird an Hand von Eichkurven (5 bis 12,5 mg Ca/100 ml) aufgezeigt. Die Ergebnisse bei *Serum-Calcium* stimmen gut mit titrimetrisch erhaltenen Werten überein. H. Specker

Nach T. T. Gorsuch und A. M. Posner[5] erreicht man bei der *colorimetrischen Ca-Bestimmung mit Murexid* eine 50fache Steigerung der Empfindlichkeit, wenn man die Reaktion bei p_H 11,0 durchführt, statt nach H. Ostertag und M. E.

---

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 137—139 (1953) [Ungarisch]. Univ. Budapest.

[2] Buckley, E. S., J. G. Gibson and T. R. Bortolotti: [J. Lab. clin. Med. **38**, 751 (1951); vgl. diese Z. **138**, 271 (1953)] empfahlen eine ähnliche Arbeitsweise zur Ca- und Mg-Bestimmung in Plasma oder Serum.

[3] J. pharmac. Soc. Japan **75**, 563—566 (1955). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). College of Pharmacy, Kyoto (Japan).

[4] Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **74**, 502—506 (1955). Guy's Hosp. Medical School, London S.E.

[5] Nature (London) **176**, 268—269 (1955). Country Labs, Ltd., Stanmore, Middx.

Rinck[1] bei p_H 6,2 zu arbeiten. Das Lambert-Beersche Gesetz ist von 0—8 μg Ca/10 ml erfüllt. Die Färbung ist mindestens 15 min konstant. Die 20fache Menge von NH_4, Na, K, Al und Mn, die 10fache Menge von Ba in bezug auf Ca beeinflussen die Bestimmung nicht. Dagegen stören Zn, Cd, Cu, Hg, Ag und Co sehr, Mg, Sr, Fe^{II}, Fe^{III} weniger, wenn sie in der gleichen Menge wie Ca anwesend sind. Die Störungen von Cu, Hg, Ag, Co und Cd können durch Zusatz einer 0,1%igen Kaliumcyanidlösung ausgeschaltet werden. — *Ausführung.* Eine Lösung mit bis zu 8 μg Ca wird mit 1 ml 0,03 n KOH-Lösung versetzt und mit Wasser auf 5 ml verdünnt. Jetzt setzt man 5,0 ml täglich frisch bereiteter Ammoniumpurpurat-Lösung (20 mg/l Murexid) zu, schüttelt durch und bestimmt die Absorption der roten Lösung mit einem Blaugrün-Filter (490 mμ) in 10 mm-Küvette gegen Wasser. H. Pohl

Die Erdalkalien einschließlich Magnesium lassen sich nach T. Barnabas, M. G. Badve und J. Barnabas[2] in Form ihrer Chloride sehr einfach durch *Ringchromatographie* (Prinzip: L. Rutter[3], Modifikation K. V. Giri und N. A. N. Rao[4]) trennen. Man setzt ein Tröpfchen von etwa 10 μl (200 μg Substanz enthaltend) in den Mittelpunkt eines Whatman-Blattes von 24 cm ⌀ (Sorte Nr. 1), entwickelt mit einer der folgenden Mischungen 1. Äthanol-Methanol (1:1), 2. Isopropanol-Methanol (2:3), 3. Butanol-Methanol (3:7) oder 4. Pentanol-Methanol (3:7), läßt trocknen und sprüht mit einer jeweils frisch angesetzten, filtrierten Lösung von 0,2 g 2,6-Dichlorphenolindophenol in 100 ml Äthanol, der zugleich noch 3 g Silbernitrat zugesetzt sind. Beim Sprühen entstehen schwach rosafarbene Ringe, die bei Belichtung durch Sonnenlicht eine intensiv braune Färbung annehmen. Reihenfolge der Ringe von innen nach außen: Ba, Sr, Ca, Mg; für die Entwicklermischung (1) werden die R_f-Werte 0,28, 0,49, 0,62, 0,80 angegeben. R. Klockmann

Zur gleichzeitigen flammenphotometrischen Bestimmung von Barium, Strontium und Calcium benutzen Gy. Gergely und F. P. Váradi[5] einen Stanko UM 2 Glasmonochromator mit RCA 931 A-Multipliern als Empfänger. Zur Kaliumanalyse benutzen sie den Multipliertyp 1 P 22. Vor dem Eintrittsspalt wird das Licht mit einem rotierenden Sektor moduliert, so daß mit einem elektronischen Wechselspannungsvoltmeter die Spannung über dem Arbeitswiderstand gemessen werden kann. Außerdem verringert sich durch die Beschneidung der Bandbreite der Störpegel. Die als Oxyde vorliegenden Proben werden mit Salpetersäure gelöst und die Lösung mit dest. Wasser verdünnt. Die Anregung wird in einer mit einem Wasserstoff/Sauerstoff-Gemisch beschickten Flamme vorgenommen, wobei der Sauerstoffdruck auf 0,8 Atmosphären und der Wasserstoffdruck auf 120 mm WS gehalten wurde. Die verwendeten Linien sind: Calcium 4226 Å; Strontium 4607 Å; Barium 4934 Å; Kalium 7665/99. In ppm. werden als Nachweisgrenze und als höchste gemessene Konzentration für die einzelnen Elemente folgende Werte angegeben: Barium 0,6—5950; Strontium 0,2—1770; Calcium 0,09—2065; Kalium 0,005—50. Die Verff. gehen besonders auf die Schwierigkeiten und Störungen bei der gleichzeitigen Analyse der Erdalkalien ein, und geben in mehreren Diagrammen die Spektren für verschiedene Gehalte wieder. Zur Elimination der Störungen schlagen sie unter der Bedingung, daß sich die Intensitäten linear überlagern folgenden Weg vor. Für Barium, Strontium und Calcium legen sie jeweils die

[1] Chim. analytique **34**, 108 (1952); vgl. diese Z. **138**, 129 (1953).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 542—543 (1955). Ahmednagar-College, Ahmednagar (Indien).

[3] Nature **161**, 435 (1948); vgl. auch diese Z. **135**, 53 (1952).

[4] J. Indian Inst. Sci. **34**, 95 (1952); vgl. auch diese Z. **141**, 133 (1954).

[5] Acta physica Acad. Sci. hung. **5**, 51—64 (1955).

Abhängigkeit der Intensität von der Konzentration an den Stellen $\lambda = 4226$ Å; $\lambda = 4607$ Å; und $\lambda = 4934$ Å fest. Damit haben sie dreimal drei Funktionen, aus denen sie durch schrittweise Näherung die Gehalte entnehmen.

Leider reichen die gemachten Zahlenangaben nicht aus, um die Brauchbarkeit des Verfahrens zu beurteilen. In der Arbeit selbst wird kein Beweis dafür gebracht, daß bei der gleichzeitigen Analyse der Erdalkalien nicht außerdem eine Beeinflussung der Emission der jeweiligen Analysenlinie durch die dritten Partner erfolgt, bei der das Korrekturverfahren nicht mehr verwendet werden kann. F. Rosendahl

Zink, Cadmium. Z. Holzbecher[1] untersuchte *18 Derivate des Salicylaldehyds*, die fluorescierende Metallverbindungen geben, in bezug auf ihre Eignung zum *Nachweis und zur fluorimetrischen Bestimmung von Zink*. Von den geprüften Verbindungen sind das *Acetylhydrazon* und das *Semicarbazon des Salicylaldehyds* am besten geeignet. Sie reagieren sehr empfindlich und durch Zusatz von Alkalifluorid werden fast alle störenden Metalle (mit Ausnahme von Cadmium) maskiert. Kupfer bewirkt schon in kleiner Menge (50 Zn:1 Cu) vollständiges Erlöschen der Fluorescenz. Die Erfassungsgrenze in reinen Lösungen beträgt 0,03 μg Zn, die Grenzkonzentration 1:2 500 000. Verschiedene Metalle setzen die Nachweisempfindlichkeit mehr oder weniger herab. Die *quantitative Bestimmung* wird am besten mit dem Acetylhydrazon des Salicylaldehyds ausgeführt. Bei p_H 3 kann die Bestimmung im Bereich von 50—500 μg Zn/50 ml, bei p_H 6 auch im Bereich 5—50 μg Zn/50 ml durchgeführt werden. Die Eichkurven sind in diesen Fällen nahezu Gerade. Bis zu 500 μg/50 ml Li, Na, K, NH_4, Sr und Ba stören dabei nicht, nach Zusatz von Fluorid sind auch 135 μg Al/50 ml oder 1000 μg Fe/50 ml ohne störende Wirkung. Die neuen Nachweis- und Bestimmungsverfahren sind den bisher bekannten fluorimetrischen Verfahren zur Erfassung von Zink überlegen. — *Nachweis.* 1. *In der Proberöhre.* Man versetzt 1 ml der zu untersuchenden Lösung mit 1 ml 0,1 m Acetat- oder Boratpufferlösung und mischt mit 2 ml 0,002%iger äthanolischer Reagenslösung. Im UV-Licht der Quarz-Quecksilberlampe beobachtet man bei Anwesenheit von Zink Verstärkung oder Farbveränderung der Fluorescenz gegenüber dem Blindversuch, bei dem meist eine unmerkliche Fluorescenz bei p_H 3—7 auftritt. 2. *Auf der Tüpfelplatte* aus Glas auf schwarzer Unterlage fügt man zu 1 Tr. Probelösung von p_H 5—6 3 Tr. der Reagenslösung (siehe oben) und vergleicht die Fluorescenz im UV-Licht mit einem Blindversuch. — *Quantitative Bestimmung.* Man versetzt 5 ml der bis 500 μg Zn enthaltenden wäßrigen Zinkacetatlösung mit 10 ml 0,1 m Acetatpufferlösung (p_H 3—7), 10 ml Äthanol und in Anwesenheit von Al oder Fe mit 1 ml 3%iger NaF-Lösung. Dann fügt man 0,50 ml (Pipette!) 0,01 m (0,18%ige) Reagenslösung in Äthanol zu. Die Fluorescenz der auf 50 ml mit Äthanol aufgefüllten Lösung wird spätestens 10 min nach Reagentienzusatz im UV-Licht gemessen. Später verblaßt die Fluorescenz. Die Auswertung erfolgt an Hand von Eichkurven. — Der Verf. verwendete zur Messung ein Duboscq-Colorimeter mit Blaufilter von der maximalen Durchlässigkeit bei 445 mμ. Als Lichtquelle diente eine Analysenquarzlampe Hanau-U 500 mit Filter von der Durchlässigkeit bei 366 mμ. — Die Fehler der Bestimmung in eisen- und aluminiumfreien Lösungen liegen zwischen +5,2% und —4,6%; neben Fe und Al steigen die Fehlergrenzen auf +6,5% und —8%. H. Kurtenacker

Das von J. H. Yoe und R. M. Rush[2] zur colorimetrischen Zink- und Kupferbestimmung vorgeschlagene *2-Carboxy-2'-oxy-5'-sulfoformazylbenzol („Zincon")*

[1] Chem. Listy **49**, 684—692 (1955) [Tschechisch]. Chem.-Technol. Hochsch. Prag.

[2] Anal. chim. Acta **6**, 526 (1952); Analyt. Chemistry **26**, 1345 (1954); vgl. diese Z. **138**, 131 (1953); **145**, 47 (1955).

kann nach J. Kinnunen und B. Merikanto[1] auch als Indicator für die *komplexometrische Titration von Zink* dienen. Zur Darstellung des Indicators löst man 0,130 g Zincon in 2 ml 1 n Natronlauge und verdünnt auf 100 ml. Man kann damit auch Cu, Ni, Co, Fe^{III}, Mn, Cd, Pb, Ce^{III}, In und Ca titrieren, wenn man einen Überschuß an Komplexonlösung hinzufügt und mit eingestellter Zinksulfatlösung zurücktitriert. Um Al und Cr zu bestimmen, gibt man die Komplexonlösung zur schwach sauren Lösung, kocht, macht ammoniakalisch und titriert mit Zinksulfatlösung zurück.

Um Cadmium in Kupfer und Zink oder kleine Mengen Zink und Kupfer in Cadmium zu bestimmen, benutzen Y. Yoshino und M. Kojima[2] die Tatsache, daß Cadmium durch verdünnte Salzsäure leicht von einem *Kationenaustauscher* herabgelöst werden kann, während Zn und Cu auf der Säule bleiben. Man gibt die Lösung durch einen Ionenaustauscher, löst das Cadmium mit 0,5 n Salzsäure wieder heraus und bestimmt es colorimetrisch mit Dithizon. 10 μg Cd in 500 mg Cu und Zn können auf diese Weise noch erfaßt werden. — Zur Bestimmung geringer Mengen Zink oder Kupfer in Cadmium entfernt man dieses aus dem Austauscher und wendet dann auf Zn und Cu das Dithizonverfahren an. G. Denk

Quecksilber. S. R. Palit und G. R. Somayajulu[3] ersetzen in dem von M. N. Das[4] vorgeschlagenen *alkalimetrischen Verfahren der Quecksilberbestimmung* das Aceton durch Acetamid oder einen großen Überschuß an Harnstoff, um HgO in Lösung zu halten. Die Bestimmung gelingt auch in Gegenwart von Chlor-Ionen, wenn man mit alkoholischer Alkalilauge in einem 75% Äthanol enthaltenden Medium neutralisiert. — Auch Hg^{I}-Salze können so bestimmt werden, da sie mit Natronlauge in Hg und HgO disproportionieren, welch letzteres dann titriert wird. — Das Verfahren ist so genau, daß $HgCl_2$, $HgSO_4$ und Hg_2SO_4 als Urtitersubstanz zur Einstellung von Säuren und Basen nach der beschriebenen Methode dienen können. Besonders geeignet für Serienanalysen ist eine eingestellte Quecksilber(II)-acetatlösung, die in dunkler Flasche aufbewahrt unbegrenzt haltbar ist. — *Ausführung.* Zu 20 ml der Lösung mit etwa 1 Millimol Hg-Salz gibt man 4—5 g Harnstoff oder 70 mg Acetamid, macht mit Natronlauge gegen Phenolphthalein schwach alkalisch und läßt dann etwa 0,1 n Perchlor- oder Salpetersäure bis zur Entfärbung des Indicators zutropfen. Dann gibt man etwa 12 ml einer neutralen, annähernd 0,5 n KJ- oder $Na_2S_2O_3$-Lösung hinzu und titriert nun mit einer 0,1 n Säure das nach $HgO + 4\,KJ + H_2O = K_2[HgJ_4] + 2\,KOH$ freigesetzte Alkali. — Bei Gegenwart von Chlor-Ionen löst man in einer Mischung aus Wasser und Äthanol bzw. Methanol (1:3), gibt 5 g Harnstoff dazu, macht mit alkoholischer Natronlauge gegen Phenolphthalein schwach alkalisch, neutralisiert eben wieder, setzt 10 ml KJ- oder $Na_2S_2O_3$-Lösung hinzu und titriert mit 0,1 n Säure. — In Gegenwart von Phosphat führt man die erste Neutralisation mit $Ba(OH)_2$-Lösung aus, wodurch das Phosphat gefällt wird. Das Filtrat wird dann wie üblich titriert.

Ein colorimetrisches Verfahren zur *Bestimmung von Quecksilber(II)-Ionen* gründen T. Pinter und H. Dresner[5] auf die durch Hg^{II} katalysierte *Zersetzung von Ferrocyanid*, die nach der Gleichung $8\,K_4[Fe(CN)_6] + 28\,HCl + O_2 = 28\,KCl$

[1] Chemist-Analyst **44**, 50 (1955). Outokumpu Oy, Metalworks, Pori (Finnland).

[2] Jap. Analyst **4**, 311—315 (1955). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.). Univ. Tokyo (Japan).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1331—1333 (1955). Assoc. for cultivation of Sci., Calcutta (Indien).

[4] Analyt. Chemistry **25**, 1406 (1953); vgl. diese Z. **145**, 51 (1955).

[5] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 803—805. Univ. Zagreb (Jugoslawien).

+ 24 HCN + 4 $KFe[Fe(CN)_6]$ + 2 H_2O verläuft. Die Reaktion wurde schon früher zum qualitativen Nachweis von Quecksilber empfohlen[1]. Die Intensität der Blaufärbung ist zwischen 5 und 50 μg Hg/ml der Quecksilberkonzentration proportional. Das Absorptionsmaximum liegt bei 6600 Å. — Die Glasgefäße müssen mit 5%iger Sodalösung oder 4%iger Natronlauge und dann mit verd. Salpetersäure gereinigt werden. Die Fehler betragen ± 5%. — *Ausführung.* Zu 2 ml 0,01 n Salzsäure gibt man 7 ml dest. Wasser, 1 ml der Probelösung und 5 ml frisch bereitete 0,001 m $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung. Die Mischung wird im Thermostaten 20 min bei 60° C gehalten, dann 10 min in kaltem Wasser abgekühlt und gegen dest. Wasser gemessen. Gleichzeitig wird eine Blindprobe mit dest. Wasser durchgeführt. — Das Wasser muß aus Glasgefäßen destilliert werden. G. Denk

Nach M. Bobtelsky und E. Jungreis[2] kann die früher beschriebene *heterometrische Mikrobestimmungsmethode mit Mercaptobenzthiazol*[3] auch zur *Quecksilberbestimmung neben anderen Metallen* verwendet werden. 1—2 mg Quecksilber sind nach dem Verfahren mit einem Fehler bis zu 3% neben 0,2 molaren Lösungen der Nitrate oder Sulfate von Ca, Ba, Mg, Zn, Mn, Ni, Co oder Cd bestimmbar. Bei Blei darf die Lösung höchstens 0,1 molar sein, bei Chrom, Aluminium und Eisen jedoch nur 0,05 molar. Setzt man Komplexon zu, dann ist die Quecksilberbestimmung neben dem fast 100fachen Überschuß an Wismut durchführbar. Neben Kupfer kann man Quecksilber bestimmen, wenn man in essigsaurer Lösung Komplexon zusetzt. Neben sehr großen Kupfermengen (bis 100facher Überschuß) titriert man besser in alkalischer Lösung bei Zusatz von Natriumcitrat.

Zur Abtrennung kleiner Quecksilbermengen von Gold verwenden W. M. MacNevin und I. L. Lee[4] den Ionenaustausch an Dowex 50 in 2 n Salzsäure. Während bis zu 10 mg Quecksilber je 1 g Harz quantitativ zurückgehalten werden, läuft alles Gold als Chlorokomplex durch den Austauscher durch. Nach dem Auswaschen mit Wasser kann das Quecksilber mit 2 n Salzsäure wieder aus der Säule verdrängt und das Harz erneut verwendet werden. Bis zu 1 Teil Quecksilber lassen sich so von 50 Teilen Gold abtrennen. Die Abmessungen der Säule betragen 100 cm Länge und 55 mm ⌀, gefüllt mit 800 g Dowex 50. K. Brodersen

Für die Bestimmung von Decaboran geben W. H. Hill und M. S. Johnston[5] zwei photometrische Methoden an. Nach dem ersten Verfahren mißt man die Absorption einer decaboranhaltigen, wäßrigen Triäthanolaminlösung im UV-Licht bei 265—270 mμ. Die Hydrolyse von Decaboran in Triäthanolamin verläuft so langsam, daß bei Messungen innerhalb von 5 Std im allgemeinen mit einer durchschnittlichen Abweichung von nur 1—2% gerechnet werden kann. — Bei dem zweiten Verfahren macht man von der Beobachtung Gebrauch, daß in Xylol gelöstes Decaboran mit Chinolin ein lösliches, rotes Adduct bildet, dessen Absorption bei 490 mμ gemessen wird. Das Beersche Gesetz gilt. 1—25 μg B/ml können bequem bestimmt werden. Diboran und Pentaboran stören bei keiner der beiden Methoden. Man verwendet die Verfahren zur Analyse von festem Decaboran sowie zur Untersuchung von mit Decaboran verunreinigter Luft. — *Arbeitsvorschriften. Ultraviolettmethode.* Zur Aufstellung der Eichkurve wägt man 0,0565 g Decaboran auf einem

[1] Pinter, T.: Farmaceutski vjestnik **30**, 923 (1940); Pinter, T., D. Taškovska u. V. Karas: Biochem. Z. **325**, 239 (1954).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 72—78 (1955). Univ. Jerusalem (Israel).

[3] Bobtelsky, M., u. E. Jungreis: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 562 (1955); vgl. diese Z. **149**, 152 (1956).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 544—546 (1955). Univ. Columbus, Ohio.

[5] Analyt. Chemistry **27**, 1300—1305 (1955). Univ. Pittsburgh, Pa. (USA).

Uhrglas ein, spült mit Wasser in ein borfreies Becherglas und läßt nach Zusatz von 15 ml wäßriger Triäthanolaminlösung (1:1) etwa 1,5 Std stehen. Die Lösung wird dann auf 1000 ml aufgefüllt (50 μg B/1 ml), aus dieser Lösung werden die entsprechenden Verdünnungen hergestellt (2,5—25 μg). Innerhalb 15 min mißt man diese Lösungen gegen Wasser als Bezugsflüssigkeit im Spektrophotometer bei 265—270 mμ. Bei Luftuntersuchungen wird die oben erwähnte, wäßrige Triäthanolaminlösung als Absorptionsflüssigkeit in den entsprechenden Apparaturen verwendet. Auf Temperaturkonstanz ist zu achten. — *Colorimetrische Methode* (zugleich Herstellung der Eichkurve). Etwa 100 ml Xylol werden in einem 250 ml-Meßkolben mit 5 ml Chinolin versetzt. 0,0565 g Decaboran (0,050 g B) werden in Xylol gelöst und in den Meßkolben gespült. Man stellt die entsprechenden Verdünnungen mit Xylol her und führt die Messungen nach etwa 1,5 Std im Spektrophotometer bei 490 mμ durch, wobei die Messungen wiederholt werden, bis die größte Intensität erreicht ist. Ein Blindversuch wird ohne Zusatz von Decaboran genau so durchgeführt. Für Luftuntersuchungen werden die Absorptionsgefäße mit einer 2%igen Lösung von Chinolin in Xylol gefüllt. Die Absorption von Decaboran aus dem Luftstrom (0,5 l/min) ist so vollständig, daß nur ein Absorptionsgefäß benötigt wird. H. Schmidt, Wiesbaden

Aluminium, Gallium. *Über eine Modifikation der* Schwarz von Bergkampf*schen Methode zur Bestimmung von Aluminium in Gegenwart von Titan und Eisen* berichtet H. Shehyn[1]. Während die Methode, bei der das Eisen als Sulfid bei Anwesenheit von Tartrat gefällt, danach Titan mit Kupferron ohne Entfernung des überschüssigen H_2S aus dem Filtrat niedergeschlagen und anschließend das Aluminium mit 8-Oxychinolin (Oxin) in ammoniakalischer Lösung gefällt wird[2], bei mittleren Fe-Gehalten ausgezeichnete Werte liefert, versagt sie bei Ferroaluminiumlegierungen mit hohen Fe-Gehalten, wenn die Entfernung von Fe elektrolytisch an einer Hg-Kathode durchgeführt wird. Hierbei wird zwar die Kupferron-Fällung von Ti nicht beeinflußt, jedoch bei Zugabe von Ammoniak und Erwärmen der Lösung zersetzt sich das überschüssige Kupferron, wodurch das Al-Oxinat mit diesen Zersetzungsprodukten vermischt und infolgedessen die anschließende Titration gestört wird. Bei gewöhnlicher H_2S-Fällung trat diese Störung nicht ein, was darauf schließen ließ, daß überschüssiges H_2S in der Lösung das Kupferron vor der Oxydation schützte. Die Modifizierung der Methode besteht darin, daß nach der elektrolytischen Entfernung des Eisens und Fällung von Ti zu dem kupferronhaltigen Filtrat 5 ml 10%ige Weinsäurelösung und 1 ml 65%iges wäßriges Hydrazinhydrat (bzw. die äquivalente Menge Hydrazinsulfat oder -hydrochlorid) zugefügt wird. Ein eventuell auftretender weißer Niederschlag von Hydrazinsulfat verschwindet beim ammoniakalisch Machen und Erhitzen der Lösung. Es wird daher schnell genügend Ammoniak im Überschuß zugegeben, auf 70° C erhitzt und das Al mit geringem Überschuß einer 5%igen essigsauren Oxinlösung gefällt. Nach 30 min wird das Al-Oxinat abfiltriert und in der üblichen Weise bestimmt. — Hydroxylaminhydrochlorid hat als Reduktionsmittel ähnliche Wirkung. Sigrid Hüttig

J. W. Collat und L. B. Rogers[3] bestimmen *Aluminium und Gallium* in Mischungen mit Hilfe der verschiedenen *Fluorescenzspektren der Oxinate*, welche aus gepufferter wäßriger Lösung (p_H 5,7) mit Chloroform extrahiert werden. Da die Unterschiede der beiden Fluorescenzspektren nicht sehr groß sind, wird nur eine

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1341 (1955). Aluminium Laboratories, Ltd., Arvida, Quebec (Canada).

[2] Schwarz von Bergkampf, E., diese Z. **83**, 345 (1931.)

[3] Analyt. Chemistry **27**, 961—965 (1955). Inst. Technol. Cambridge, Mass. (USA).

mäßige Analysengenauigkeit erreicht, obwohl zwei BECKMAN-Photometer Modell 4300 mit RCA 1 P 28 Photomultiplier zur Anwendung kommen, das eine zur Herstellung von monochromatischem, erregendem Licht, das andere zur Messung der Fluorescenzintensitäten. Von den vier untersuchten Quecksilberlinien (2537, 3131, 3650, 4358 Å) eigneten sich am besten die beiden letztgenannten zur Fluorescenzerregung. Das Maximum der Fluorescenzstrahlung lag in allen Fällen bei 520 mμ. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberquarzlampe, Type UA-2 der General Electric Compagnie. Gearbeitet wurde mit großen Spaltbreiten (1—2 mm), die Breite des Spektralausschnittes der zur Messung verwendet wurde, betrug 23 mμ. Als sekundäre Standards dienten Chininlösungen (10 mg Chininsulfat/l in 0,1 n Schwefelsäure, entsprechend verdünnt). Zinkoxinat stört nicht, da es zwar sehr stark fluoresciert, sich jedoch aus wäßriger Lösung mit Chloroform nicht extrahieren läßt. Es wurden so gefunden 0,044 ppm. statt 0,03 bis 0,192 statt 0,17 ppm. Aluminium und 0,24 statt 0,3 bis 1,27 statt 1,70 ppm. Gallium. J. EISENBRAND

Die komplexometrische Bestimmung von Scandium kann nach L. WÜNSCH[1] durch direkte und indirekte Titration mit KomplexonIII-lösung und Eriochromschwarz T als Indicator erfolgen. Scandium bildet *mit Eriochromschwarz T* einen sehr stabilen rotgefärbten Komplex, der auch durch überschüssige KomplexonIII-lösung nicht zerlegt wird. Setzt man der Lösung aber einen Alkohol (Methanol, Äthanol, Amylalkohol) zu, so wird die Stabilität des Komplexes mit Komplexon soweit erhöht, daß der Farbumschlag stattfindet. Äpfelsäure erniedrigt die Beständigkeit des Scandiumkomplexes mit dem Indicator bei höherer Temperatur. Scandium kann dann bei p_H 7,5—8 direkt titriert werden. Dabei verhindert die Äpfelsäure auch die Ausfällung von Scandiumhydroxyd. Das direkte Titrationsverfahren liefert sehr genaue Resultate und ist der indirekten Methode vorzuziehen. Die Bestimmung ist neben Zn, Cd, Ni, Co, Hg, Cu und kleinen Mengen Pb und Bi durchführbar wenn mit KCN (2,5 g) und Dimercaptopropanol (0,2 g) maskiert wird. Auch bis zu 5 mg Fe stören nicht, wenn man sie durch Zusatz von Hydroxylamin und KCN in Cyanoferrat(II) überführt. Andere Indicatoren außer Eriochromschwarz T (Brenzcatechinviolett, Murexid) erweisen sich wegen der Unbeständigkeit der Endfärbungen als ungeeignet zur Scandiumbestimmung. — *Direkte Titration.* Man versetzt die schwach saure Probelösung mit einem kleinen Überschuß an 4%iger Äpfelsäurelösung und neutralisiert mit Ammoniak. In der Siedehitze fügt man nun auf je 5 mg Sc 4 ml eines Puffergemisches aus gleichen Vol.-Teilen m NH_3- und m NH_4Cl-Lösung oder 2 ml eines Gemisches von 2 Vol. m NH_3- und 1 Vol. m NH_4Cl-Lösung zu. (Ammoniak soll gerade noch zu riechen sein [p_H 7,5—8], höhere Alkalität stört.) Man titriert nun mit 0,1 m, 0,01 m oder 0,001 m KomplexonIII-lösung gegen Eriochromschwarz T nahe der Siedehitze (über 70° C) bis zum Farbumschlag von Weinrot nach Blau, der mindestens 30 sec konstant bleiben muß. — *Zur indirekten Titration* versetzt man die schwach saure Probelösung mit einem Überschuß an 0,1 m bis 0,001 m KomplexonIII-lösung, einem kleinen Überschuß an Pufferlösung (2:1) und soviel Methanol, daß die Lösung daran 50%ig ist. Nach Zugabe des Indicators titriert man mit Standard-$MgSO_4$-Lösung zurück. Bei Mengen über 20 mg Sc wird der Farbumschlag unscharf. — Auch die *Bestimmung durch Verdrängungsreaktion* ist möglich. Man versetzt dazu die wie oben behandelte Probelösung mit einem bekannten Überschuß an Magnesiumkomplexonatlösung und titriert den Überschuß mit KomplexonIII-lösung. H. KURTENACKER

Die Pyrolyse der Kupferronate von Scandium, Yttrium und den Seltenen Erden hat W.W. WENDLANDT[2] thermogravimetrisch untersucht. Verf. beschreibt hierzu eine

[1] Chem.Listy **49**, 843—847 (1955) [Tschechisch]; Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 1107—1112 (1956).. Forsch.Inst. anorg. Chem. Aussig/E.

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1277—1278 (1955). Techn. College, Lubbock, Tex. (USA).

Torsions-Thermowaage (Abbildung im Original), die bis zu 100 mg auf ± 0,1 mg zu wägen gestattet und eine gleichmäßige Erhitzungsgeschwindigkeit von 35° bis 950° C bei 4,5° C/min aufweist; die Temperatur wird dabei mit Hilfe eines Eisen-Konstantan-Thermoelementes auf ± 1° C gemessen. Die Kupferronate[1] wurden nach dem bereits beschriebenen Verfahren[1] hergestellt, mindestens 24 Std bei Raumtemperatur getrocknet und in Mengen von 100—200 mg in die Waage gebracht. Gewicht und Temperatur wurden in kurzen Abständen bis zu etwa 800° C abgelesen. Eine vollständige Zersetzung erforderte etwa 3,5 Std. Die Zersetzungskurven der Kupferronkomplexe von La, Ce^{III}, Ce^{IV}, Pr, Nd, Sm, Gd, Y und Sc sind im Original abgebildet. Im allgemeinen beginnt die Zersetzung bereits bei 150° bis 180° C und ist bei 500°—600° C unter Bildung der Oxyde beendet. Zur Bestimmung von Sc, Y und den Seltenen Erden durch Zersetzung der Kupferronate[2] ist daher eine Glühtemperatur von 500°—600° C ausreichend. Die Komplexe von Ce^{IV} und Gd sind am wenigsten stabil und beginnen in wasserfreiem Zustand, sich schon bei Raumtemperatur zu zersetzen. In den Zersetzungskurven auftretende Zwischenstufen (außer bei Ce^{III} und Y) werden wahrscheinlich durch Gemische und nicht durch definierte Verbindungen verursacht. F. Schärtl

Seltene Erden. L. Gordon und A. M. Feibusch[2] geben eine *colorimetrische Methode der Cerbestimmung* für 20—1000 μg Cer an, die durch Thorium und Seltene Erden nicht gestört wird. Man oxydiert mit Bleidioxyd in schwefelsaurer Lösung, filtriert das überschüssige PbO_2 ab, setzt sofort mit einem Überschuß Eisen(II)-lösung um, behandelt mit einem Überschuß o-Phenanthrolin und colorimetriert. — *Ausführung.* Man gibt zur chloridfreien Untersuchungslösung, die 0,02—1 mg Cer enthalten soll, 2—4 ml konz. Schwefelsäure, bringt das Volumen auf 10—25 ml, fügt 0,3 g Bleidioxyd zu, rührt gelegentlich um und filtriert nach 5 min in 10 ml einer Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung (mit 4,2 g Mohr'schem Salz im Liter 0,5 n Schwefelsäure). Man versetzt diese mit 10 ml 0,1%iger o-Phenanthrolinlösung und genügend Ammoniak zur Rotfärbung, kühlt ab, bringt auf p_H 2,5—2,8, verdünnt auf 100 ml und colorimetriert bei 505 mμ in 1 cm-Zellen gegen eine gleichbehandelte cerfreie Lösung. K. Brodersen

Eine photometrische Methode der Cer(IV)-Bestimmung gründet H. N. Antoniades[3] auf die Messung der Rotfärbung, die Ce^{IV}-Salze mit *Veratrol* (1,2-Dimethoxybenzol) in saurer Lösung geben. Das Lambert-Beersche Gesetz wird von Lösungen mit 1×10^{-4} bis 10×10^{-4} m Ce^{IV}-Lösungen erfüllt. Die Färbungen sind 8 min konstant und verblassen dann langsam. Ein Reagensüberschuß ist zu vermeiden, weil sich dann Trübungen bilden können. 100 mg/l folgender Kationen und Anionen stören die Bestimmung nicht: Ag, Hg, Cu, Bi, Pb, V, Cd, As, Sb, Sn, Co, Ni, U, Mn, Zn, Fe, Zr, Be, Tl, Alkalien und Erdalkalien, sowie Seltene Erden, Tetraborat, Molybdat, Chloroplatinat, Selenat, Wolframat und Tantalat. Dichromat stört und muß abwesend sein. Das p-Isomere des Veratrols gibt nur eine unbeständige gelbe Färbung, während das m-Isomere keine Färbung gibt. — *Ausführung.* Die Probe wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, auf 10 ml verdünnt, so daß die Lösung 2 n an Schwefelsäure ist, dann gibt man 0,2 g Ammoniumperoxydisulfat und 1 Tropfen (0,05 ml) 0,1 n Silbernitratlösung zu und kocht etwa 10 min. Nach dem Abkühlen zentrifugiert man zur Klärung, überführt die klare Lösung in einen 25 ml-Meßkolben, verdünnt auf etwa 20 ml, fügt 0,4 ml 5%ige alkoholische Veratrollösung zu, füllt

[1] Popov, A. I., and W. W. Wendlandt: Analyt. Chemistry **26**, 883 (1954); vgl. diese Z. **145**, 207 (1955).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1050—1051 (1955). Univ. Syracuse, N. Y. (USA).

[3] Chemist-Analyst **44**, 34—37 (1955). Inst. of Technology, Cambridge, Mass.

zur Marke auf, schüttelt gut durch und photometriert die kirschrote Färbung nach genau 5 min Wartezeit bei 350 oder 475 mμ in 10 mm-Küvetten gegen einen Blindansatz. Die Eichkurve wird mit Cerium(IV)-Testlösung (0,415 g $Ce[SO_4]_2$ + 30 ml konz. Schwefelsäure im Liter) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt.

H. Pohl

Zur Bestimmung der Seltenen Erden und von Thorium fällen M. K. Carron, D. L. Skinner und R. E. Stevens[1] die Oxalate bei p_H 2 *aus homogener Lösung* durch Zugabe einer Lösung von wasserfreier Oxalsäure in Methanol, die billiger ist als das bisher verwendete Methyloxalat. Als Träger wird Calcium zugefügt. Anschließend entfernt man das Calcium und führt die Seltenen Erden und Thorium in Hydroxyde über durch Zugabe von Ammoniak bis p_H 10. Thorium fällt man jetzt bei p_H 2,5 mit Sebacinsäure, die Seltenen Erden bei p_H 9 mit Ammoniumsebacinat. Die Genauigkeiten liegen bei ± 0,5 mg. — *Ausführung.* Nach einem üblichen Natriumperoxydaufschluß und Entfernung des Siliciums mit Flußsäure gibt man zur Lösung 10 ml Calciumnitratlösung (22 g in 500 ml) und 5—10 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd und erhitzt auf dem Dampfbad. Nach Zugabe von 4 Tr. 0,1%iger Bromphenolblau-Indicatorlösung bringt man mit 50%iger Natronlauge die Farbe der Lösung auf Blaugrün. Wird hierbei Eisen gefällt, dann tüpfelt man zur Einstellung auf p_H 3,8 auf p_H-Papier. Unter Rühren fügt man langsam 15 ml Methyloxalatlösung (s. unten) zu, läßt ½ Std auf dem Dampfbad stehen, ergänzt jeweils das verdampfende Wasser auf 125 ml, bringt auf p_H 2, läßt 1 Std stehen, gießt vorsichtig durch ein Filter ab und fügt zu dem Filtrat 5 ml Calciumnitratlösung. Tritt innerhalb 2 min Fällung von Calciumoxalat ein, so sind Thorium und die Seltenen Erden quantitativ zefällt gewesen. Man gibt nun Filtrat und Niederschlag in den Fällungsbecher gurück, fügt noch 5 ml $Ca(NO_3)_2$-Lösung zu und filtriert nach ½ Std. Man wäscht den Niederschlag auf dem Filter 10mal mit 1%iger Oxalsäurelösung, löst in 20 ml konz. Salpetersäure, dampft zur Trockne ein, löst in 50 ml 5%iger Salpetersäure und 5 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd, verdünnt auf 125 ml und wiederholt die Oxalatfällung ohne Calciumzugabe. Nach Überführung in Nitrate durch Kochen mit konz. Salpetersäure und Verdampfen zur Trockne, fügt man zum Rückstand 1 ml Salpetersäure (1:1), 25 ml Wasser und 0,5 g Hydroxylaminhydrochlorid zu, löst auf dem Dampfbad, kühlt ab, verdünnt auf 100—125 ml, gibt konz. Ammoniak zu bis p_H 10 erreicht ist, und läßt 1 Std stehen. Nach dem Filtrieren wäscht man 6mal mit einer Lösung, die in 500 ml 5 g NH_4NO_3 und 25 ml Ammoniak (D 0,90) enthält und verfährt nun zur Bestimmung von Thorium und den Seltenen Erden oder zur Abtrennung des Thorium wie folgt weiter. — *Abtrennung des Thorium von den Seltenen Erden.* Man löst die Fällung in 20 ml konz. Salpetersäure, dampft zur Trockne ein, löst in 1 ml konz. Salpetersäure und 25 ml Wasser, verdünnt auf 75 ml, fügt 2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1 ml Thymolblauindicatorlösung zu, erhitzt zum Sieden, bringt mit 10%igem Ammoniak den Indicator zur Orangefärbung und fügt langsam unter Rühren 50 ml einer kochenden Lösung zu, die 0,5 g Sebacinsäure und 2 Tropfen 5%iger Salpetersäure enthält. Nach 10 min auf dem Dampfbad wird filtriert, 15mal mit schwach salpetersaurem Wasser gewaschen und nach Glühen bei 1000° C zum konstanten Gewicht als ThO_2 gewogen. — *Bestimmung der Seltenen Erden plus Thorium.* Man verfährt wie oben, fällt jedoch bei p_H 9 mit 20 ml Ammoniumsebacinatlösung und verglüht zu Oxyden. — *Methyloxalatlösung.* Man erhitzt Oxalsäuredihydrat 3 Std auf 100° C, entfernt die Krusten, erhitzt eine weitere Stunde auf 100° C, löst nach dem Abkühlen 40 g der wasserfreien Oxalsäure in 100 ml Methanol, läßt mindestens 3 Tage stehen und filtriert.

K. Brodersen

---

[1] Analyt. Chemistry 27, 1058—1061 (1955). U.S. Geological Survey, Washington,

Zur Polarographie der Seltenen Erden haben A. Purushottam und Bh. S. V. Raghava Rao[1] in einer Untersuchung über Ähnlichkeiten des Polarogramms mit dem Bau der Elektronenschalen auch einige analytisch wertvolle Angaben gemacht. Werden $1—3 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen in 0,1 m Lithiumchloridlösung mit 0,01% Gelatine bei 30° C polarographiert ($t = 2{,}5—6$ sec bei entspr. —2,1 u. —0,94 V, $m^{2/3}t^{1/6} = 1{,}244$ bzw. 1,483; 15—20 min Durchleiten von Stickstoff), so werden bei Lösungen von La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy und Y stets zwei Stufen beobachtet, d. h. das dreiwertige Ion wird stets zunächst zum zweiwertigen und erst in zweiter Stufe zum Metall reduziert. Die Halbstufenpotentiale liegen (in der o. a. Reihenfolge) gegen die gesättigte Kalomelelektrode gemessen bei —1,93 u. —2,05 V, —1,85 u. —2,00 V, —1,85 u. —2,01 V, —1,80 u. —1,96 V, —1,85 u. —1,99 V, —1,79 u. —1,95 V, —1,83 u. —1,98 V. Bei weniger basischen Elementen treten anomale Diffusionsströme in der zweiten Stufe auf, die mit einem Anwachsen des p_H-Wertes parallel gehen. Als Deutung wird die Reaktion $Me^{2+} + H_2O = Me^{3+} + OH^- + H$ diskutiert. H. Cruse

Papierchromatographische Trennung der Seltenen Erden. M. Lederer[2] berichtet in Anlehnung an eine Untersuchung von H. Götte und D. Pätze[3] über Versuche, bei denen es zum erstenmal gelang, Seltene Erden in Form ihrer freien Ionen an Stelle der sonst verwendeten Komplexe papierchromatographisch voneinander zu trennen. Im absteigenden Verfahren werden unter Verwendung des von Götte und Pätze vorgeschlagenen Lösungsmittelgemisches Äthanol + 30% 2 n Salzsäure bei mehrtägiger Laufzeit glatte *Trennungen der Paare Lanthan-Yttrium, Lanthan-Dysprosium* und *Lanthan-Ytterbium* erzielt. Noch bessere Trennungsmöglichkeiten liefert das langsamer bewegliche Gemisch Äthanol mit Gehalt von 10% 2 n Salzsäure. Die R_f-Werte (in Klammern) sind hier = La (0,11), Y (0,16), Dy (0,196), Yb (0,17). Bei längerer Versuchsdauer (bis zu 7 Tagen ausgedehnt) werden die Trennungen weiter verbessert; mit Hilfe des Gemisches gelingt auch die Trennung von nahe verwandter Seltenen Erden (La-Eu-Y). Die Beweglichkeit der freien Ionen entspricht nicht der Reihenfolge der Ionenradien, sie erreicht vielmehr etwa bei Dysprosium-Yttrium ein Maximum. Die Flecken können durch Besprühen mit Oxychinolin und Beobachten im UV-Licht deutlich voneinander unterschieden werden, da verschiedenfarbige Fluorescenzen auftreten (Lanthan grün, Dysprosium schwarz). — Als Anwendungsbeispiel des Verfahrens wird die Auftrennung eines Gemisches von Spaltprodukten aus Harwell unter *Gewinnung von reinem Promethium* (Trennung von Ce und Eu) beschrieben. A. Kurtenacker

Zur Trennung der Seltenen Erden mit Hilfe von Ionenaustauschern verwendet W. E. Nervik[4] ein *Elutionsmittel mit kontinuierlich sich änderndem* p_H*-Wert.* Diese Methode verkürzt die Arbeitszeit, ohne jedoch die Reinheit der abgetrennten Elemente zu beeinträchtigen. Die entwickelte Elutionstechnik ist dem von R. S. Alm, R. J. P. Williams und A. Tiselius[5] beschriebenen chromatographischen Verfahren ähnlich, während die apparative Anordnung Ähnlichkeit hat mit der von H. Busch, R. B. Hurlbert und V. R. Potter[6] benutzten. Zur Füllung der Austauschersäule (0,7 × 60 cm) wird der Kationenaustauscher Dowex-50 in der

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 589—599 (1955). Andhra Univ., Waltair (Indien).

[2] Nature (London) **176**, 462—463 (1955). Institut du Radium, Lab. Curie, Paris.

[3] Z. Elektrochem. **58**, 636 (1954).

[4] J. physic. Chem. **59**, 690—695 (1955). Univ. Livermore, Calif. (USA).

[5] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **6**, 826 (1952).

[6] J. biol. Chemistry **196**, 717 (1952); vgl. diese Z. **140**, 53 (1953).

NH_4-Form verwendet. Als Elutionsmittel dienen zwei 1 m Milchsäure-Ammoniumlactatlösungen von p_H 3,19 und p_H 7,0, die jeweils automatisch gemischt werden, um die gewünschte Änderungsgeschwindigkeit des p_H-Wertes zu erzielen. Die genaue Arbeitsvorschrift möge man dem Original entnehmen, das auch eine Abbildung der verwendeten Apparatur, mehrere Elutionskurven sowie viele Einzelheiten über die Trennbarkeit der verschiedenen Seltenen Erdmetalle enthält. F. Schärtl

Thallium. N. T. Voskresenskaja[1] behandelt die Bedingungen, unter denen Thallium zusammen mit Quecksilber durch Tetrarhodano-diaminchromiat (Reinecke-Salz) möglichst vollständig mit ausgefällt werden kann. Mit Reinecke-Salz reagieren eine ganze Reihe von Kationen, nämlich Hg^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Bi^{3+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Pt^{2+}, Ag^{+}, Cu^{+}, Au^{+}, Tl^{+}, jedoch kommen als Störelemente bei der Thalliumbestimmung im wesentlichen nur Ag, Cd und Cu in Frage. Unter Zusatz von radioaktivem ^{204}Tl wurde die Löslichkeit des komplexen Thallium-tetrarhodano-diaminchromiats bei 18° C zu $8{,}7 \cdot 10^{-6}$ mol/Liter bestimmt. Da das entsprechende komplexe Quecksilbersalz besonders schwer löslich ist, eignet es sich gut für die Mitfällung des Thalliums. Für die Mitfällung geeignete Bedingungen sind u. a.: 5 ml 0,001 m $Hg(NO_3)_2$-Lösung, 2 ml 2 n Schwefelsäure, 1,5 μg Tl als $TlNO_3$, 0,2 g NH_4SCN, 10 ml gesättigte Reinecke-Salzlösung; das Ganze wird auf 25 ml verdünnt; nach 30stündigem Stehen (unter gelegentlichem Schütteln) wird filtriert und die Aktivität (am besten des Filtrats) gemessen. Die Fällung kann innerhalb ziemlich weiter Säuregrenzen (5 ml 2 n H_2SO_4) und Temperaturgrenzen (16—50° C) erfolgen, das Fällungsmittel muß im Überschuß sein (nicht weniger als 0,024 mg Hg/ml). Verdünnen vermindert das Mitfallen, das adsorptiven Charakter aufweist. Mit dem vorgeschlagenen Verfahren konnte eine erhebliche Konzentrierung des Thalliums bei der Analyse von Feldspat erzielt werden (von $[1{,}5—7{,}5] \cdot 10^{-5}$% auf $[1{,}5—7{,}5] \cdot 10^{-3}$%), also um das 100fache. A. v. Wilpert

Thallium(I) läßt sich *coulometrisch* mit durch elektrolytische Oxydation erzeugtem Cyanoferrat(III) titrieren, wenn nach A. M. Hartley und J. J. Lingane[2] in 2 n Natronlauge gearbeitet wird. In der früher beschriebenen Zelle[3] wird 100%ige Stromausbeute erhalten, wenn 0,05 m Cyanoferrat(II)-lösung mit höchstens 8 mA/cm² elektrolysiert wird. Wird die möglichst frische alkalische Cyanoferrat(II)-lösung vor der Coulometrie von gelöstem Sauerstoff befreit, wird sie im Dunkeln gehalten und wird stets zunächst ein Blindversuch gemacht, so können 8—20 mg Tl in 125 ml auf $\pm$ 0,2% genau bestimmt werden. Der Äquivalenzpunkt wird potentiometrisch an einer Platinhilfselektrode gegen eine Kalomelelektrode bestimmt, es kann aber auch bei —0,15 bis —0,30 V amperometriert werden.
K. Cruse

G. S. Deshmukh[4] empfiehlt zur *Bestimmung von Thallium(I) die Oxydation mit Cyanoferrat(III)* in alkalischer Lösung. Da sich bei der direkten potentiometrischen Titration mit der $K_3Fe(CN)_6$-Lösung bei erhöhter Temperatur[5] schwankende Resultate ergaben, zieht der Verf. vor, einen Reagensüberschuß zuzusetzen und den unverbrauchten Rest mit einer Arsen(III)-lösung potentiometrisch zurück-

[1] Ž. anal. Chim. **10**, 222—227 (1955) [Russisch]. Lomonosow-Univ., Moskau.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 183—188 (1955). Harvard University, Cambridge, Mass. (USA).

[3] Lingane, J. J., u. A. M. Hartley: Anal. chim. Acta **11**, 475 (1954); vgl. diese Z. **147**, 76 (1955).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 586—588 (1955). Banaras Hindu Univ., Banaras (Indien).

[5] Miura, K.: J. Electrochem. Soc. Japan **19**, 341 (1951).

zumessen. Unter den Versuchsbedingungen reagieren Arsen(III) und $Tl(OH)_3$ nicht miteinander, so daß sich bei der potentiometrischen Rücktitration nur *ein* scharfer Potentialsprung bei der vollständigen Reduktion von Cyanoferrat(III) zeigt. — *Arbeitsvorschrift.* Man versetzt 10 ml der zu prüfenden Thallium(I)-lösung mit einem Überschuß einer 0,1 n $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung und fügt dann 30%ige Natronlauge bis zur Alkalikonzentration von 8 n oder darüber hinzu. Es scheidet sich sofort ein tiefbrauner Niederschlag von $Tl(OH)_3$ aus. Nach gutem Durchrühren titriert man nun ohne zu filtrieren potentiometrisch bei Raumtemperatur den Überschuß an $[Fe(CN)_6]^{3-}$ mit 0,1 n Arsenitlösung zurück. 1 ml 0,1 n As_2O_3-Lösung (bzw. verbrauchter 0,1 n $K_3Fe(CN)_6$-Lösung) entspricht 0,01022 g Tl. Die Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den durch Oxydation mit Jodat erhaltenen ist sehr gut. H. Kurtenacker

V. I. Kuznecov und G. V. Mjasojedova[1] berichten über *ein Verfahren zur Abtrennung und Bestimmung von Thallium durch Fällen mit Hypochlorit in Anwesenheit eines organischen Mitfällungsmittels* (s. unten). Der dunkelbraune Niederschlag, den man *in reinen Thalliumlösungen* erhält, wird abfiltriert, nach dem Trocknen und Benetzen mit Schwefelsäure bei nicht über 400° C verkohlt und verascht. Die Prüfung der Vollständigkeit des Mitfällens erfolgte mit Hilfe der Strahlungsmessung des beigegebenen ^{204}Tl. Es ergab sich, daß die Fällung des Thalliums durch p-Dimethylaminoazobenzol plus Methylorange selbst bei einer Verdünnung von $1:10^{10}$ vollständig ist. — Die *Trennung des Thalliums von anderen Metallen* ist nicht schwierig, ausgenommen vom Eisen; hier wird Tl durch ein starkes Reduktionsmittel (Hydrochinon) in Tl^{1+} übergeführt, das Fe^{3+} durch 2maliges Umfällen mit Harnstoff auf dem Wasserbad abgetrennt. Nach einmaligem Umfällen sind aus dem Filtrat 91% Tl gewinnbar, eine vollständige Trennung des Tl vom Fe^{3+} (zu Fe^{2+} reduziert) beim Verhältnis $Tl:Fe = 1:10^6$ ist vorläufig noch nicht durchführbar. — Zur *Bestimmung von Thallium im Granit* (und anderen Silicatgesteinen) benetzt man 1,5 g des feingemahlenen Gesteins in einer Platinschale mit einigen Tropfen Wasser, gibt 0,5 ml konz. Schwefelsäure und 5 ml Flußsäure zu und dampft 2—3mal ein. Der Rückstand wird in 5 ml Salzsäure (D 1,12) gelöst (Nachspülen mit 10 ml heißer Säure), nach Zusatz von 20—50 mg festem Hydrochinon wird 1 Std auf dem Wasserbad erhitzt und mit Wasser bis auf 0,2—0,3 n an Säurekonzentration verdünnt. Ungeachtet einer Niederschlagsbildung gibt man 20 ml einer p-Dimethylaminoazobenzollösung (6 g in 97 ml Alkohol und 3 ml konz. Salzsäure) sowie tropfenweise 20 ml gesättigte wäßrige Methylorangelösung zu. Man filtriert nach 30—40 min durch ein Weißbandfilter, wäscht mit 40—80 ml Waschflüssigkeit (150 ml Wasser, 5 ml 6 n Salzsäure und je 0,5 ml p-Dimethylaminoazobenzol- sowie Methylorangelösung). Das Filtrat wird zwecks Oxydation ($Tl^I \rightarrow Tl^{III}$) mit Chlorkalklösung bis zur Gelbfärbung versetzt, nach 1 Std (unter gelegentlichem Umrühren) mit 25 ml p-Dimethylaminoazobenzollösung und (tropfenweise) 25 ml Methylorangelösung versetzt, wie oben erst nach 30—40 min filtriert, mit 40—80 ml Waschflüssigkeit nachgewaschen, getrocknet, im Porzellantiegel mit 0,5 ml verdünnter (1:1) Schwefelsäure benetzt und unter einer UR-Trocknungslampe verkohlt. Der Tiegel wird langsam (Temperaturanstieg auf 350 bis 400° C in 3—4 Std) verascht (1½—2 Std bei dieser Temperatur). — In Graniten konnte Tl bei einem Gehalt von $0{,}1 \cdot 10^{-6}$ bis $1 \cdot 10^{-6}$% bestimmt werden. Das mitgefällte Thallium enthielt geringe Eisenmengen und außerordentlich geringe Mengen anderer Elemente, da die anderen Elemente, nach Reduktion des Tl zu Tl^I durch dasselbe Fällungsmittel ausgefällt wurden. A. v. Wilpert

[1] Ž. anal. Chim. **10**, 211—216 (1955) [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau.

Kohlendioxyd. *Zum Nachweis von Kohlendioxyd* leiten W. W. Wendlandt und J. M. Bryant[1] das Gas in eine Lösung von Natriummethylat in Methanol, wobei ein weißer voluminöser Niederschlag von Natriummethylcarbonat ausfällt. Das Reagens wird dargestellt durch Auflösen von 1 g Natrium in 50 ml Methanol. Die Reaktion kann an Stelle der bekannten Reaktion mit Kalkwasser dienen.

G. Denk

L. Blom und L. Edelhausen[2] geben eine *neue Methode der CO_2-Bestimmung* an. Sie machen Gebrauch von der Tatsache, daß eine Reihe von organischen Flüssigkeiten wie Aceton, Pyridin u. a. gasförmiges CO_2 erheblich schneller absorbieren als Hydroxydlösungen. Das absorbierte CO_2 kann direkt mit einer Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol gegen Thymolblau titriert werden. Als Vorteile gegenüber den bisher bekannten Methoden werden angeführt: größere Schnelligkeit, Anwendbarkeit für große und kleine Mengen CO_2, ferner Genauigkeit und Billigkeit der Apparatur. Die *Durchführung* einer Bestimmung des CO_2-Gehaltes der Luft geschieht z. B. folgendermaßen: Es werden zwei Absorptionsgefäße von der in Abb. 1 wiedergegebenen Form hintereinandergeschaltet, mit Aceton gefüllt und mit Indicator versetzt. Auf jedes Gefäß wird zur Titration eine Mikrobürette, mit eingestellter Natriummethylatlösung in Methylalkohol gefüllt, luftdicht aufgesetzt. Die Lösung im zweiten Gefäß wird genau neutralisiert, die im ersten Gefäß mit einem Überschuß an CH_3ONa versetzt. Man leitet nun die getrocknete CO_2-haltige Luft, die zuvor noch einen Strömungsmesser passiert, durch die Absorptionsgefäße. Als Anfangspunkt nimmt man den Moment, in dem der Indicator im ersten Gefäß gerade umschlägt. Während der Absorption wird fortlaufend weiter neutralisiert. Die Bestimmung dauert 15 min; es wird eine Genauigkeit von $\pm$ 0,001 Vol-% CO_2 erreicht. — *Die Halbmikro- und Mikrobestimmung von CO_2 in Verbrennungsgasen* geschieht auf ganz analoge Weise, die Genauigkeit beträgt jedoch zumeist nicht mehr als $\pm$ 1%. Der Grund ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß bei dieser Art Analysen plötzlich eine sehr hohe CO_2-Konzentration im Gasgemisch auftritt, die nicht völlig absorbiert wird. Die Methode ist auch zur *Mikro-Elementaranalyse* gut geeignet, wenn man bestimmte Vorsichtsmaßregeln beobachtet. Der Fehler läßt sich dann unter 0,3% abs. halten.

H. Fricke

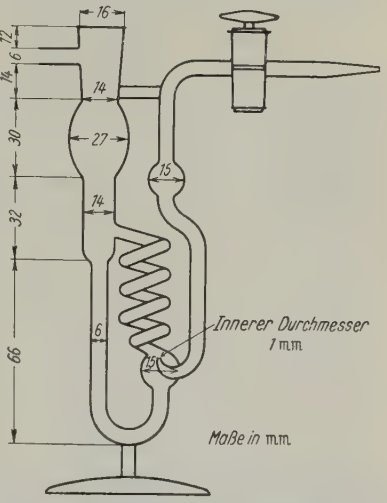


Abb. 1. Apparatur zur CO_2-Bestimmung nach Blom und Edelhausen

Für die Siliciumbestimmung bei Anwesenheit von Fluor destilliert man nach einer von S. Harel, E. R. Herman und A. Talmi[3] angegebenen Methode aus perchlorsaurer Lösung, der eine bekannte Menge einer eingestellten Natriumsilicat-

[1] Chemist-Analyst **44**, 52 (1955). Technol. College, Lubbock, Tex. (USA).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 120—128 (1955). Staatsmijnen in Limburg, Geleen (Holland).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1144—1147 (1955). Fertilizers and Chemicals, Ltd., Haifa (Israel).

lösung zugesetzt wurde. Man vermeidet so, daß das Glas im Destillationskolben angegriffen wird. Das Silicium im Destillat überführt man vollständig in K_2SiF_6 und bestimmt dieses durch Titration mit Natronlauge in der Wärme. Das im Kolben zurückbleibende Silicium ist frei von Fluor und wird gravimetrisch bestimmt. Bei Siliciumbestimmung in Phosphaterzen muß man zweimal destillieren und zwischendurch einen Aufschluß machen. Man wägt 2,5—5 g Phosphaterz oder Phosphorsäure, die etwa 100 mg Fluor und 200—400 mg Silicium enthält, ein. Der Zeitbedarf für eine Routinebestimmung beträgt 6 Std. Die Genauigkeiten der Bestimmungen liegen bei 1%. Man kann, einem Vorschlag der Verff. folgend, auch das Silicium als K_2SiF_6 fällen und anschließend gravimetrisch als Silicomolybdat bestimmen. Die Ausführung der Methoden ist im Original beschrieben.

K. Brodersen

Germanium. Nach I.-M. Ladenbauer[1] ist eine *halbquantitative papierchromatographische Bestimmung des Germaniums* durch planimetrisches Auszählen der Fleckengrößen möglich. Nachdem der Tropfen eingetrocknet ist, wird das Papier (Sch. & Sch. 2043b) 1 Std in einem Zylinder, der Butanol/HBr enthält, gehängt und anschließend mit Butanol, welches mit 10%iger Bromwasserstoffsäure gesättigt ist, 20—22 Std chromatographiert. Nach dem Trocknen wird das Papier mit einer Lösung besprüht, die 0,05 Teile Phenylfluoron in 75 Teilen Alkohol + 25 Teilen konz. Salzsäure enthält. Mit der Probelösung sind zur Aufstellung der Eichkurve gleichzeitig 3 Lösungen bekannten Gehalts mitzuchromatographieren. Aus der Größe der Flecken, die nach dem Besprühen sofort mit Bleistift nachzuziehen sind, ergibt sich die Menge des Germaniums mit einer Genauigkeit von ± 6%. Es gelang die Bestimmung des Germaniums neben Hg, Cu, Bi, Cd, Pb, As, Sb, Sn, Co, Ni, Fe, Mn, Cr, Al und Zn.

G. Denk

I.-M. Ladenbauer und O. Slama[2] berichten über *die papierchromatographische Abtrennung des Germaniums von anderen Kationen und die anschließende quantitative photometrische Bestimmung mit Phenylfluoron*[3]. Zur Trennung wurde absteigend auf Sch. & Sch.-Papier 2043b mit n Butanol + 10 Gew%iger Salpetersäure als Fließmittel gearbeitet. Dabei konnten Mengen von beiläufig 10 µg Ge hinreichend quantitativ von 4—6fachen Überschüssen von Hg, Pb, Cu, Cd, Ag, Co, Ni, Fe, Al, Zn, Mn, Cr, As, Sb und Sn getrennt werden, nicht aber von Wismut. n-Butanol + 10%ige Bromwasserstoffsäure ist wegen der Flüchtigkeit von $GeBr_4$ als Fließmittel ungeeignet. Die Lage der Ge-Flecken wurde in Leitchromatogrammen mit Phenylfluoron ermittelt. Die Flecken wurden ausgeschnitten und mit Wasser eluiert. Im Eluat wurde das Germanium nach H. J. Cluley[4] mit Phenylfluoron photometrisch bestimmt. — Zur *Bestimmung von Germanium in Zinkblende* schließt man diese mit Natriumperoxyd auf, nimmt mit Wasser auf und macht 6 n schwefelsauer. Dann leitet man H_2S ein, läßt über Nacht stehen und filtriert mittels Filterstäbchen. Dieses kocht man samt dem Niederschlag mit Ammoniak auf und filtriert nach abermaligem Stehen in einen Platintiegel. Die Lösung wird eingedampft, der Rückstand mit konz. Salpetersäure vorsichtig abgeraucht. Dann nimmt man mit Ammoniak auf, kocht, engt auf ein kleines Volumen ein und bringt dieses auf den Startpunkt eines vorbereiteten Filterpapieres. Mit dem im Tiegel verbleibenden

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 139—145. Univ. Wien.

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 903—910. Univ. Wien.

[3] Über die qualitative und halbquantitative papierchromatographische Bestimmung des Germaniums vgl. I.-M. Ladenbauer u. Mitarb., Mikrochim. Acta **1954**, 388, 397; **1955**, 139; vgl. diese Z. **144**, 361 (1955) sowie das vorhergehende Referat.

[4] Analyst (London) **76**, 523 (1951); vgl. diese Z. **143**, 52 (1954).

Rest wiederholt man diese Operation mehrfach. Die vereinigten Lösungstropfen werden auf dem Papier eingetrocknet. Dann verfährt man weiter wie oben beschrieben. H. Specker

Nach Z. Nagy und E. Pólyik[1] verwendet man zur *papierchromatographischen Trennung von Germanium* am besten ein aus 17 ml Chloroform, 7 ml Äthanol und 1 ml konz. Salzsäure bestehendes Lösungsmittelgemisch. Die Versuche mit 5 bis 10 μg Germanium neben 50—100 μg Eisen(III) in salzsaurer Lösung mit Filtrierpapier Macherey-Nagel 214 in aufsteigender Technik zeigten unter der Frontlinie des Lösungsmittels eine zweite, vom Eisengehalt des Filtrierpapiers stammende Frontlinie. Die R_f-Werte wurden von dieser gerechnet. Die bei 17—19° C bereiteten Chromatogramme wurden bei 60—70° C mittels Warmluftgebläse getrocknet und mit 0,3%iger alkoholischer Morinlösung entwickelt. Die Trennung von anderen Kationen ist befriedigend; die unterste Nachweisbarkeitsgrenze beträgt 0,1 μg Germanium. Der Vergleich mit Flecken bekannten Germaniumgehaltes ermöglicht eine annähernde quantitative Auswertung. J. Plank

Blei. M. M. Nicholson und J. H. Karchmer[2] beschreiben eine Methode der Bleibestimmung durch *Voltammetrie* bei konstantem Strom, mit der Blei in $2 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-2}$ m Lösung auf $\pm$ 1% genau bestimmt werden kann. Es wird in der Zelle nach Abb. 1 elektrolysiert, die mit 3 ml Quecksilber und mit 0,2 m Salpetersäure als Grundlösung gefüllt wird. Vor der Elektrolyse wird 15 min mit Stickstoff durchgespült. Gemessen wird die Änderung der Potentialdifferenz zwischen Quecksilberkathode und eingebauter Kalomelelektrode während des Ablaufs der Elektrolyse, so daß man Potential-Zeitkurven erhält, die registriert werden. Die Kurven werden wie Polarogramme auf die Höhe der Stufe, also auf die Zeit ausgewertet, die zur Bleiabscheidung benötigt wurde („Übergangszeit"). Trotzdem etwa 40% des Bleis als Mononitratkomplex vorliegen, werden Störungen kinetischer Art nicht beobachtet. K. Cruse

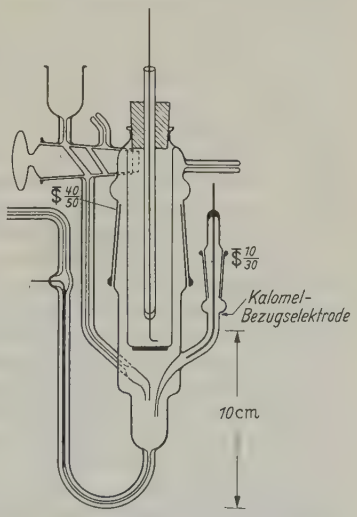


Abb. 1. Elektrolysierzelle nach Nicholson und Karchmer

Die colorimetrische Zirkoniumbestimmung mit Alizarin-S haben O. Gübeli und A. Jacob[3] erneut untersucht, um ein Verfahren zu finden, das reproduzierbare Ergebnisse liefert. Die Verff. fanden, daß in salzsauren Lösungen mit zunehmendem Säuregehalt das Extinktionsmaximum sich verschiebt vom Molverhältnis Zirkon zu Alizarin-S 3:1 bis 1:1. Wie andere Bearbeiter dieses Problems führen auch die Verff. diese Erscheinung auf das Vorliegen polymerer Zirkonium-Ionen zurück. Durch Erhitzen in stark sauren Lösungen läßt sich jedoch der Polymerisationsgrad der Zirkonium-Ionen verringern. Bei Erhitzen in über 0,5 n schwefelsaurer Lösung wird der Farblack

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 248—249 (1955). [Ungarisch]. (M. dtsch. Zus.fass.). Medizin. Univ., Debrecen (Ungarn).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1095—1098 (1955). Humble Oil Refining Co., Baytown, Tex.

[3] Helv. chim. Acta **38**, 1026—1032 (1955). Techn. Hochsch. Zürich (Schweiz).

vollkommen zerstört. Die Verff. bestätigen den Befund von DE BOER[1], daß der Zirkoniumlack gegenüber Säure die größte Beständigkeit zeigt, der Thoriumlack recht empfindlich ist und der Hafniumlack eine Mittelstellung in dieser Beziehung einnimmt. Das Extinktionsmaximum liegt beim Zirkonium- und Hafniumlack bei p_H 1,3—1,5. Der Thoriumlack erreicht erst oberhalb p_H 3 sein Extinktionsmaximum. Die optimale Acidität zur colorimetrischen Bestimmung von Zirkonium und Hafnium liegt demnach im Bereich p_H 0,9—1,7. K. BRODERSEN

Thorium. I. ADLER und J. M. AXELROD[2] berichten über die quantitative *Thoriumbestimmung in Gesteinen mittels Röntgen-Fluorescenzspektrometrie* unter Verwendung von Thallium als innerem Standard. Sie benutzen dazu ein Zweikanal-Röntgenspektrometer, das mit krypton-halogengefülltem GEIGER-MÜLLER-Zählrohren ausgestattet ist und gleichzeitig mittels zweier parallelgeschalteter Zählwerke integriert. Die Röntgenröhre wird mit 45—50 kV bei einer Emission von 45—50 mA betrieben. Als Analysatoren dienen Quarzkristalle, die bei der Untersuchung komplexer L-Spektren wegen ihres höheren Auflösungsvermögens Analysatoren aus Lithiumfluorid vorzuziehen sind. Man mißt die Intensität der Thoriumlinie $L\beta_1$ ($\lambda = 0{,}766$ Å; $2\,\Theta = 24{,}34°$) gegen die der Thalliumlinien $L\beta_1\beta_2$ ($\lambda = 1{,}015$ u. $1{,}010$ Å; $2\,\Theta = 32{,}44°$ u. $32{,}27°$) und berechnet aus den an der Analysenprobe und an einem Standard gemessenen Intensitätsverhältnissen $R\ (= J_{Th}/J_{Tl})$ den gesuchten Thoriumgehalt: Prozent $ThO_2 = \frac{R_{\text{Probe}}}{R_{\text{Stand.}}} \cdot G$ (G = Prozent ThO_2 im Standard). Die oben genannten Linien koinzidieren teilweise mit Linien der Elemente Uran ($L\beta_2$; $2\,\Theta = 23{,}98°$), Niob ($K\alpha$; $2\,\Theta = 23{,}76°$), Barium (2. Ordnung: $K\alpha_1$ u. $K\alpha_2$; $2\,\Theta = 24{,}47°$ u. $24{,}79°$) Jod(2. Ordnung: $K\beta_1$; $2\,\Theta = 24{,}40°$) und Strontium ($K\beta_2$; $2\,\Theta = 24{,}50°$). Von diesen kommen in der Regel nur Uran und Niob als Störelemente in Frage, und auch diese stören nur in Gehalten über 1%, weil bei den entsprechenden Intensitäten das Auflösungsvermögen der Quarzanalysatoren nicht ausreicht. Man benutzt in diesem Falle die Linien Thorium $L\alpha_2$ ($\lambda = 0{,}956$ Å; $2\,\Theta = 30{,}50°$) und Thallium $L\beta_1\beta_2$. Vor Berechnung der Intensitätsverhältnisse müssen die Intensitäten der Thoriumlinien für den Untergrund korrigiert werden. Diesen mißt man bei $2\,\Theta = 25{,}75°$. Die Eichkurve verläuft linear. Aus 16 Bestimmungen wurde eine mittlere Abweichung von 4,7% gegenüber naßchemischen Analysen gefunden. Die Nachweisgrenze liegt bei Gehalten von 0,2% Thorium(IV)-oxyd. — *Probenvorbereitung.* Die Analysenprobe wird auf eine Körnung von 0,075 mm (DIN 80-Sieb) vermahlen. Davon vermischt man 900 mg sorgfältig unter Äther mit 0,100 g Thalliumchlorid, 0,67 g Aluminiumpulver und 0,33 g Siliciumcarbid und vermahlt ½ Std. lang in einem automatischen Mörser. Dann preßt man das Material unter einem Druck von 20000 p.s.i. (gleich 1400 atü) zu Tabletten von etwa 2,5 cm ⌀ und ungefähr 1,5 mm Dicke und bringt diese in den Probenhalter. Die Standardproben werden ebenso behandelt.

H. SPECKER

A. G. KING und P. DUNTON[3] haben die vorstehende Methode modifiziert. Statt Thallium wird Selen als innerer Standard benützt und die Proben werden nicht brikettiert. Zur Messung wird ein Norelco-X-Strahlenspektrometer verwendet. Die Standards werden mit Thoriumoxyd in einer Grundlage von Kieselsäure und Eisenoxyd 3:1 hergestellt unter Zufügung von 400 mg Siliciumcarbid und 40 mg eines 10%igen elementaren Selens auf je 2 g. Mit der üblichen Technik werden

[1] DE BOER, H. J.: Chem. Weekblad **21**, 404 (1924).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1002—1003 (1955). U.S. Geolog. Survey, Washington.

[3] Science (Lancaster, Pa.) **122**, 72 (1955). U.S. Geolog. Survey, Denver Federal Center, Colorado (USA).

dann die Linien Th $L\alpha_1$, Se $K\beta$ und der Untergrund unter Verwendung eines Lithiumfluoridkristalles gemessen. Nach Abzug des Untergrundes ergeben sich gerade Linien für die Eichung bis zu etwa 0,7% Thorium. Darüber treten Abweichungen von der linearen Beziehung auf. In diesem Gebiet können Verbesserungen dadurch erreicht werden, daß man einen Quarzkristall statt des Lithiumfluoridkristalls verwendet. Beim Vergleich mit spektrographischen und radiochemischen Methoden ergibt sich eine gute Übereinstimmung. Erze, welche 0,4—0,8% Thorium enthalten, zeigten eine Standardabweichung von 0,026% Thorium; bei kleineren Thoriumgehalten werden die Fehler etwas größer. J. Eisenbrand

Die hochfrequenztitrimetrische Bestimmung von Thorium mit Komplexonlösung unter Verwendung des Oscillometers V läßt sich nach R. Hara und Ph. W. West[1] in der gleichen Weise wie die früher[2] beschriebene Bestimmung von Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Mn und U entweder durch direkte Titration von 10^{-3} bis $2 \cdot 10^{-4}$ m Thoriumlösung mit 0,04 bis $3 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen des Natriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure oder auch alkalimetrisch durchführen, indem die durch überschüssige Tetraessigsäure in Freiheit gesetzten Wasserstoff-Ionen mit Natronlauge titriert werden. Der gebildete 1:1-Komplex ist hinreichend stabil, so daß die direkte Titration mit Natriumsalz auf 0,5% genau ist. Von den Anionen stören nur Acetat, Oxalat und Fluorid. Die Komplexverbindungen mit Alkalien, mit Ba, Sr, Ag und Tl^I sind so viel instabiler, daß ihre Gegenwart nicht stört, es sei denn, daß dadurch die Elektrolytkonzentration so erhöht wird, daß die Empfindlichkeit der Anzeige durch zu starke Bedämpfung des Oscillators herabgesetzt wird. Titrationen bei p_H über 3,4 sind unzuverlässig. K. Cruse

Thoriumbestimmungen mit p-Aminosalicylsäure (PAS) beschreiben S. K. Datta und G. Banerjee[3]. Im p_H-Bereich 4—5,6 erhält man bei Anwesenheit von 0,2 g Ammoniumacetat durch Zugabe einer siedenden 2%igen PAS-Lösung einen Niederschlag, der alles Thorium der Lösung enthält. Die Filtrierbarkeit des Niederschlages ist gut, man wäscht mit siedendem Wasser, verglüht zu ThO_2 und wägt. Die Zusammensetzung des Niederschlages wurde zu $(C_7H_6O_3N)Th(OH)_3 \cdot 3H_2O$ gefunden. Wegen des etwas schwankenden Wassergehaltes läßt sich der Niederschlag jedoch nicht zur direkten *gravimetrischen* Bestimmung verwenden. Man kann aber auch zwei *volumetrische* Verfahren anwenden, bei denen man bromatometrisch vorgeht, oder mit Jodmonochlorid in Eisessig bei 0° C jodiert. In beiden volumetrischen Verfahren titriert man nach Kaliumjodidzugabe mit Thiosulfatlösung und Stärke als Indicator zurück. 1 ml 1 n $KBrO_3$-Lösung $\cong$ 0,05803 g Thorium; 1 ml 1 n JCl-Lösung $\cong$ 0,1160 g Thorium.

Nach G. Banerjee[4] eignet sich *Diphensäure* (2,2′-Diphenyldicarbonsäure) zur gravimetrischen Bestimmung kleiner Thoriummengen[5]. Das Reagens kann man leicht aus diazotierter Anthranilsäure und einem reduzierenden Agens wie dem Ammoniakat von Kupfer(I)-sulfit herstellen. Der Niederschlag kann direkt gewogen werden als $Th(C_{14}H_8O_4)_2$. Man fällt aus heißen Lösungen, die auf Kongorot

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 189—194 (1955). Univ. Baton Rouge, La. (USA).

[2] Hara, R., und Ph. W. West: Anal. chim. Acta **11**, 264 (1954); **12**, 72, 285 (1955); vgl. diese Z. **145**, 281 (1955); **148**, 138, 233 (1955).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 23—27 (1955). Governm. College, Darjeeling (Indien).

[4] Naturwissenschaften **42**, 417 (1955). Governm. College, Darjeeling (Indien).

[5] Banerjee, G.: diese Z. **147**, 404, 409 (1955); **148**, 105 (1955).

neutralisiert sind, mit der Diphensäure. Bei p_H 2 fällt mit dem Reagens kein Thorium aber dafür Zirkonium quantitativ. Man kann dies zur Nebeneinanderbestimmung von *Thorium und Zirkonium* benutzen. Es gelingt auch die *Abtrennung des Thoriums von den Seltenen Erden und von Uran.* Fe^{3+}, Ce^{4+}, Hg_2^{2+} und Ag^+ stören die Thoriumbestimmung. Die Störung durch Fe^{3+} kann beseitigt werden, indem man mit Ascorbinsäure zu Fe^{2+} reduziert. Ca, Ba, Fe^{2+}, Ti, Cr, Al, Cu, Mn, Co, Ni, Mg, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Hg^{2+} und Pd beeinträchtigen die Th-Bestimmung nicht[2]. K. Brodersen

Die Bestimmung von Thorium neben Ceriterden mit Alizarin-S wurde von D. V. N. Sarma und Bh. S. V. Raghava Rao[1] untersucht. Nicht geeignet erwies sich die Abtrennung nach G. Beck[2], da bereits in 0,2 n essigsaurer Lösung das Thorium nicht mehr quantitativ gefällt wird. — Dagegen gelingt die colorimetrische Bestimmung nach T. K. S. Murthy und Bh. S. V. Raghava Rao[3]. Nach Zugabe der Reagenslösung mit 3,9 mg Alizarin-S in 5 ml 0,1 n Salzsäure wurde auf 50 ml verdünnt und die Farbe, die 48 Std beständig ist, mit einem Beckman-DU-Quarz-Spektrophotometer bei 520 mμ gemessen. Mit dem Verfahren können Mengen von 0,01—6,3 mg Th in 50 ml ermittelt werden. Da Ceriterden auch bei 20fachem Überschuß nicht stören, ist die Methode zur *Bestimmung von Thorium in Monazit* geeignet: Man schließt 4 g Monazit mit Schwefelsäure auf, fällt die Lösung zweimal mit Oxalat, behandelt den Niederschlag mit rauchender Salpetersäure, reduziert Cer mit Wasserstoffperoxyd und dampft zur Trockne ein. Den Rückstand zieht man mit Wasser aus, füllt auf 50 ml auf, verdünnt 10 ml davon auf 1000 ml und bestimmt in 5 ml dieser verdünnten Lösung das Thorium mit Alizarin-S. — Die Zusammensetzung des Komplexes wurde zu 1 Th : 1 Alizarin-S gefunden, seine Dissoziationskonstante bei p_H 2,7 zu weniger als 10^{-8} berechnet. G. Denk

Eine konduktometrische Schnellmethode für die Analyse von rauchender Salpetersäure (System Salpetersäure-Stickstoffdioxyd-Wasser) beschreiben D. M. Mason, L. L. Taylor und S. P. Vango[4]. Die Methode gestattet die Ermittlung der Zusammensetzung aller Gemische mit mehr als 70% HNO_3. Die Genauigkeiten der NO_2- und H_2O-Bestimmungen betragen ± 0,3 Gew.-%. Man mißt in einer im Original genau beschriebenen Leitfähigkeitszelle, die mit Tauchelektroden ausgerüstet ist, bei 0° C die spezifische Leitfähigkeit der Untersuchungslösung, sättigt die Probe mit Kaliumnitrat, mißt erneut die Leitfähigkeit bei 0° C und kann aus im Original angegebenen Tabellen und graphischen Darstellungen die Gehalte der Probe an NO_2 und H_2O ablesen. K. Brodersen

Für die Bestimmung von rotem Phosphor geben G. S. Deshmukh und M. Venugopalan[5] volumetrische Methoden an, die auf der Oxydation mit Jod oder mit Perjodsäure beruhen. — *Oxydation mit Jod.* Verff. bestätigen[6, 7], daß bei Anwendung von Jod in KJ-Lösung roter Phosphor entsprechend der Formel: $2\,P + 4\,J_2 + 7\,H_2O \rightarrow H_3PO_4 + H_3PO_3 + 8\,HJ$ in etwa 24—30 Std bei Zimmertemperatur oxydiert wird. Bei Verwendung einer jodhaltigen CCl_4-Lösung bildet

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 142—149 (1955). Andhra Univ., Waltair (S.-Indien).

[2] Mikrochemie **27**, 47 (1939).

[3] Current Sci. (India) **18**, 248 (1949).

[4] Analyt. Chemistry **27**, 1135—1142 (1955). Inst. Technol., Passadena, Calif.

[5] J. Indian chem. Soc. **32**, 305—308, 309—312 (1955). Hindu-Univ., Banaras.

[6] Rupp, E.: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **241**, 321 (1903).

[7] Vieböck, F.: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **272**, 84 (1934); vgl. diese Z. **112**, 128 (1938).

sich als Zwischenprodukt Phosphortrijodid, welches nach Zugabe von Wasser zu phosphoriger Säure und Jodwasserstoffsäure hydrolysiert: $2\,P + 3\,J_2 + 6\,H_2O \rightarrow 2\,H_3PO_3 + 6\,HJ$. — *Arbeitsvorschrift.* Man versetzt 0,01—0,08 g roten Phosphor in einem trockenen Erlenmeyer-Kolben mit einer bekannten Menge an Jod in KJ- oder CCl_4-Lösung, setzt 2—3 g $NaHCO_3$ zu und läßt 24—30 Std unter gelegentlichem Umschwenken stehen. Nach vollständiger Lösung und Verdünnen (mit Wasser) wird der Überschuß an Jod mit Thiosulfatlösung oder arseniger Säure zurücktitriert, wobei nochmals Natriumhydrogencarbonat oder Borax-Borsäurepuffer zugesetzt wird. — *Oxydation mit Perjodsäure.* Mit angesäuerter Kaliumperjodatlösung wird der Phosphor quantitativ zu Phosphorsäure oxydiert, also sind 5 Mole KJO_4 7 g-Atomen Phosphor äquivalent. Bei Einhalten einer Säurekonzentration von 0,5—2 n Schwefelsäure und einer Phosphormenge von 0,03—0,15 g beträgt der Fehler 1%. — *Arbeitsvorschrift.* 0,03—0,15 g roter Phosphor werden in einem Kjeldahl-Kolben mit 10 ml CCl_4 und dem 10—12fachen Gewicht des Phosphors an KJO_4 versetzt. Nach Zugabe von etwa 20 ml 2 n Schwefelsäure und 20 ml Wasser wird 4—5 Std auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird langsam abgekühlt und das freie in der CCl_4-Schicht angesammelte Jod durch Heißluft abgeblasen. Die verbleibende Lösung füllt man auf 250 ml auf und bestimmt in 50 ml den Überschuß an KJO_4 jodometrisch.

H. Schmidt, Wiesbaden

IV. Spezielle analytische Methoden

3. Auf Pharmazie bezügliche

Literatur. Autenrieth-Keller: *Quantitative chemische Analyse zum Gebrauch in chemischen und pharmazeutischen Laboratorien.* Neunte, durchgesehene Auflage von O. Keller. XX, 292 Seiten mit 21 Abbildungen im Text. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1954. Preis geb. 11,— DM, brosch. 10,— DM.

Die neue Auflage ist ein im wesentlichen unveränderter Abdruck der achten Auflage[1], die vor 3 Jahren erschienen ist. Die rasche Aufeinanderfolge der einzelnen Auflagen beweist den bleibenden Wert des Werkes. A. Kurtenacker

Mutterkornalkaloide. M. Pöhm und L. Fuchs[2] berichten über *die quantitative papierchromatographische Bestimmung.* Aus dem Chromatogramm, das nach einem früher beschriebenen Verfahren[3] hergestellt wurde, werden die im UV-Licht fluorescierenden Zonen herausgeschnitten und in einer Schliffeprouvette mit einer gemessenen Menge 1%iger wäßriger Weinsäurelösung (1 Vol) und Dimethylaminobenzaldehydreagens (2 Vol) versetzt und bis zur Zerfaserung geschüttelt. Die durch Abpressen (z. B. Glassinternutsche) gewonnenen klaren blauen Farblösungen werden photometriert. Da die gemessenen Extinktionen dem Lysergsäureanteil jedes einzelnen Alkaloids entsprechen, kann daraus der Alkaloidgehalt der einzelnen Zonen berechnet werden. H. Sperlich

In einer weiteren Arbeit behandeln M. Pöhm und L. Fuchs[4] die *papierchromatographische Trennung sämtlicher Mutterkornalkaloide* voneinander. Die Trennung erfolgt auf mit Formamid, das 4% Benzoesäure enthält, imprägniertem Whatman-Papier Nr. 1 nach der absteigenden Methodik. Die optimale Menge Formamid, das

[1] Vgl. diese Z. **137**, 353 (1952/53).

[2] Naturwissenschaften **40**, 244 (1953). Univ. Wien.

[3] Fuchs, L., und M. Pöhm: Scientia pharmac. **19**, 232 (1951).

[4] Naturwissenschaften **41**, 63 (1954).

zweckmäßig in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel gelöst wird, beträgt 0,5 g je dm^2. Mit dem Lösungsmittelgemisch Tetrachlorkohlenstoff : Chloroform : Benzol (7 : 2 : 1) werden die folgenden, an ihrer intensiven Fluorescenz im UV-Licht leicht erkennbaren Alkaloidflecke erhalten (in der Reihenfolge steigender Wanderungsgeschwindigkeit): I. Ergometrin + Ergometrinin (nicht gewandert, getrennt nach der Methode[1] bestimmbar). — II. Ergotamin. — III. Ergosin. — IV. Ergotaminin. — V. Ergosinin. — VI. Ergocristin + Ergocornin. — VII. Ergokryptin. — VIII. Ergocristinin + Ergocorninin. — IX. Ergokryptinin. Die Chromatogramme können nach dem von den Verff. angegebenen Verfahren quantitativ ausgewertet werden[2]. Experimentelle Einzelheiten sollen später an anderer Stelle veröffentlicht werden. E. Baertich

Die papierchromatographische Trennung der wasserlöslichen Mutterkornalkaloide gelingt nach K. Macek, M. Semonský, S. Vaněček, V. Zikán und A. Černý[3] besonders gut auf Papier, das mit Formamid imprägniert ist[4]. Man entwickelt 2 bis 15 Std absteigend mit Chloroform (Durchlaufchromatogramm). Die Alkaloide werden auf dem Papier mit Hilfe ihrer blauen Fluorescenz im UV-Licht nachgewiesen. Zur quantitativen Bestimmung verfährt man nach M. Pöhm und L. Fuchs[5] indem man den ausgeschnittenen Fleck im Reagensglas mit einer Mischung von 1,5 ml 1%iger Weinsäure und 3 ml p-Dimethylaminobenzaldehydreagens behandelt. (0,2 g p-Dimethylaminobenzaldehyd werden in 35 ml Wasser und 65 ml konz. Schwefelsäure gelöst. Dazu gibt man 2 Tropfen 5%ige Eisenchloridlösung und benutzt das Reagens erst einige Tage nach der Kontrolle mit reinem Ergobasinmaleat.) Nach halbstündigem Umschütteln, wobei die Papierstruktur zerstört wird, filtriert man durch einen Jenaer Glasfiltertiegel G 3 und mißt die Extinktion der blauen Farblösung mit dem Filter 606 bei 0,5 cm Schichtdicke. — R_f-Werte: Lysergsäure 0,00, Isolysergsäure 0,00, Ergobasin 0,03, Ergobasinin 0,19, Methylergobasin 0,05, Methylergobasinin 0,33, Ergotamin 0,86. — Das Beersche Gesetz gilt von 20—100 μg. Die Genauigkeit der Methode liegt bei $\pm 5\%$. H. Sperlich

I. Gyenes[6] führt die *Bestimmung von Mutterkornalkaloiden* in wasserfreier Lösung aus. 20—40 mg des Alkaloids werden in einem 50 ml-Meßkolben in wasser- und äthanolfreiem, mit 1 Vol-% Petroläther stabilisiertem Chloroform gelöst und aufgefüllt. Ein Anteil der Lösung wird mit 1—2 Tr. chloroformischer Dimethylaminoazobenzollösung versetzt und mit 0,005n chloroformischer p-Toluolsulfosäure bis zur nelkenroten Farbe titriert. 1 ml Maßlösung zeigt 2,865 mg Ergotoxinbase an. J. Plank

[1] Foster, G. E., J. Macdonald und T. S. G. Jones: J. Pharmacy Pharmacol. **1**, 802 (1949).

[2] Siehe vorhergehendes Referat.

[3] Pharmazie **9**, 752—754 (1954). Forsch.-Anst. f. Pharmaz. u. Biochem., Prag.

[4] Vgl. auch Macek, K., A. Černý und M. Semonský: Pharmazie **9**, 388 (1954).

[5] Naturwissenschaften **40**, 244 (1953); vgl. diese Z. **150**, 239 (1956).

[6] Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 89—90 (1955). [Ungarisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Kőbányaer Pharmaz. Fabr., Budapest.